

Быстрой Геннадий Павлович

**ТЕРМОДИНАМИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ В ОТКРЫТЫХ
НЕЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМАХ С ДЕТЕРМИНИРОВАННЫМ ХАОСОМ**

02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени доктора
физико-математических наук

Екатеринбург 2009

Работа выполнена в Уральском государственном университете им. А.М.Горького

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Москвин Александр Сергеевич

доктор физико-математических наук, профессор
Медведев Михаил Владимирович

доктор физико-математических наук, профессор
Борисов Александр Борисович

Ведущая организация:

Институт автоматизации проектирования РАН, г.Москва .

Защита состоится _____ 2009года. в _____ час на заседании диссертационного совета Д 212.286.12 по защите докторских и кандидатских диссертаций на соискание ученой степени доктора физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького по адресу: 620083, Екатеринбург, К-83, пр. Ленина, 51, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького

Автореферат разослан _____ 2009г

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Неудачина Л.К.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

Теоретической основой физической химии являются общие законы физической науки, в том числе и законы термодинамики. Эти законы определяют строение веществ, направление и скорость химических превращений (процессов) при различных внешних условиях. Системы, изучаемые сегодня в рамках физической химии, являются открытыми, неравновесными и далекими от равновесия, т.е. в них протекают нелинейные процессы, в том числе с бифуркациями и образованием диссипативных структур и фазовыми переходами. В таких системах ввиду сложности строения вещества и самих процессов имеют место релаксационные процессы и процессы с последствием, а также протекают латентно процессы с энергетическими потерями, которые сложно формализуются. Именно поэтому для таких систем сложно получить непротиворечивые законы сохранения, в том числе закон сохранения энергии. Одним из центральных вопросов, который возникает при изучении таких систем, является вопрос об устойчивости протекающих неравновесных процессов, так как теорема Пригожина справедлива только для линейных систем.

Согласно общим принципам статистической механики даже в термодинамически-устойчивой системе должны происходить флуктуации, т.е. местные и переходящие отклонения от нормального состояния некоторых переменных, которые приводят систему в состояние менее вероятное. В обычной статистической теории однородной молекулярной системы, в частности: газа или жидкости, рассматриваются небольшие флуктуации плотности, лежащие в пределах, совместимых с сохранением данной фазы, системы. Следуя Я.Френкелю [1], будем называть эти обычные флуктуации плотности “гомофазными”. Наряду с ними, необходимо принимать во внимание также флуктуации исследуемых переменных, которые в физике выходят за пределы, совместимые с исходным агрегатным состоянием. Это соответствует образованию зародышей какой-либо другой фазы рассматриваемого вещества, например, капелек жидкости в паре или пузырьков пара в жидкости. Такие флуктуации можно называть “гетерофазными”. Гетерофазные флуктуации разрушают однофазные состояния в межфазных слоях физико-химических систем, проявляются в задачах с турбулентностью, в биофизике, разрушают одно устойчивое состояния и переход к другому в химической кинетике и т.д. В настоящее время ни в термодинамике, ни в статистической физике сколь – нибудь строгой теории гетерофазных флуктуаций не существует [2]. Поэтому при анализе физико-химических систем нужны новые представления, которые не может дать статистическая теория [3].

Термодинамика неравновесных процессов (ТНП), которую часто называют термодинамикой необратимых процессов, является составной частью термодинамики, а последняя является основой физической химии. Создание формализованного аппарата ТНП далеко до завершения, имеется ряд теоретических проблем, которые надо решить. Эти проблемы позволили бы глубже понять природу возникновения гетерофазных флуктуаций в физико-химических системах, так как их решение создает предпосылки нахождения строгих условий возникновения различных неравновесных структур.

Ограниченность принципа локального равновесия. Наиболее оригинальной из идей Пригожина стало введение в качестве базы для термодинамики неравновесных процессов принципа локального равновесия [4]. Этот принцип на феноменологическом уровне сводится к утверждению, что в каждом малом элементе объема в целом неравновесной системы, существует состояние локального равновесия. Состояние этих физически малых объемов можно характеризовать температурой, химическим потенциалом и другими термодинамическими параметрами. Противоречия в таком подходе очевидны, одно из них – состояние малого объема описывается уравнением, не зависящим от градиентов (термодинамических сил) и термодинамических потоков. Это положение не выполняется для открытых систем, которые интенсивно изучаются в последние годы [5,6], поэтому применение уравнений равновесной термодинамики и принципа локального равновесия к необратимым процессам считается некорректным.

В теории поглощения звука Л.Мандельштама и М.Леонтовича [7], основанной на термодинамике неравновесных процессов, использовался принцип локального неравновесия, в котором термодинамические потенциалы зависели от параметра неравновесия. Если термодинамическая система вновь придет к равновесному состоянию, то параметр ξ примет свое равновесное значение и потенциалы возвратятся к потенциальным функциям равновесной термодинамики. Однако авторы не могли получить непротиворечивый закон сохранения энергии.

Поиск решения проблемы термодинамических неравенств. С учебных курсов термодинамики равновесных процессов известно, что в реальных необратимых процессах классические выражения теплоты δQ , работы расширения δW и эргомассообмена δU_k , т.е. эргомассообмена в процессе переноса k -вещества, переходят в неравенства $\delta Q \neq TdS$, $\delta W \neq pdV$, $\delta U_k \neq \mu_k dM_k$, поскольку энтропия S , объем системы V и массы k -х веществ могут изменяться и самопроизвольно. Энтропия меняется в процессе трения и любых других необратимых изменений состояния, объем – из-за расширения в пустоту без совершения работы, масса – благодаря химическим реакциям.

С ростом интенсивности процессов эти неравенства усиливаются, и расчет на их основе теплоты и работы процесса становится все более нестрогим. При этом сама классическая термодинамика не в состоянии оценить погрешность используемых уравнений, поскольку остаются неизвестными их точные уравнения. В результате классическое уравнение Гиббса утрачивает силу и возникает проблема термодинамических неравенств, которая считается нерешенной до настоящего времени [5,8,9]. Отметим, насколько это является важным, для высокоинтенсивных физико-химических процессов.

Проблема синтеза теорий переноса и преобразования энергии. В настоящее время сложилось странное разделение двух направлений, по существу одного и того же учения, о теплоте – термодинамики и теории переноса. Однако, как неоднократно отмечалось в литературе, оба указанных направления развивались совершенно независимо. Отметим в качестве примера проблему нахождения в рамках параболического и гиперболического уравнений теплопроводности для локальной точки сплошной среды не только температуры, но и свободной энергии, энтропии и скоростей их изменения. Такой синтез позволил бы связать скорость изменения свободной энергии в единице объема сплошной среды с градиентами температуры, давления и др., т.е. с термодинамическими силами.

Ограниченность принципа минимальности производства энтропии. Нелинейные системы. Еще более серьезные препятствия возникают при попытках обобщения ТНП на нелинейные системы и состояния, далекие от равновесия, где нарушаются соотношения взаимности Онзагера-Казимира и становится несправедливым принцип минимального производства энтропии [10], выполняющийся для линейных неравновесных систем. Считается, что попытки преодолеть эти трудности без какой-либо корректировки концептуальных основ оказались безуспешными [5]: “Однако любые коррективы в основаниях термодинамики даже при их конструктивном характере воспринимаются специалистами крайне болезненно”.

Зачем нужно исследование флуктуаций и не только в физике? Существует точка зрения, что новая “структура” всегда является результатом неустойчивости и возникает из флуктуаций [11,12]. В точке образования новой структуры флуктуации растут, тогда как в обычных условиях флуктуация вызывает реакцию системы, которая возвращает ее в невозмущенное состояние. Условие затухания внутренних флуктуаций становится условием устойчивости данного процесса. А это очень важно для анализа таких систем.

Цель работы и задачи исследования

Цель работы – построение последовательного формализованного аппарата локально-неравновесной термодинамики физико-химических систем, находящихся вдали от равновесия на основе принципа локального неравновесия для нахождения строгих условий возникновения в них детерминированного хаоса (гомо- и гетерофазных флуктуаций).

Ставились следующие задачи:

- сформулировать расширенный принцип локального неравновесия в условиях трудно-формализуемых энергетических потерь и применить его для решения задач физической химии;
- при определении устойчивости стационарных состояний применить метод функций Ляпунова для открытых неравновесных физико-химических систем, что могло бы послужить основой для решения проблемы доказательства термодинамических неравенств;
- для нелинейных процессов в физико-химических системах сформулировать и доказать аналог теоремы Пригожина для линейных систем;
- разработать математические модели неравновесных фазовых переходов в физико-химических системах с хаотической динамикой параметра порядка;
- исследовать нелинейные свойства открытых систем - хаотическую динамику параметров порядка в различных задачах физхимии, времена релаксации процессов, восприимчивости, перемежаемости, зависимости от начальных условий, характерных времен начала хаотизации, функций распределения, потенциальных (энергетических) функций, спектров мощности хаотических пульсаций; при анализе применить численные методы;
- описать численными методами развитие неустойчивостей физико-химических процессов, обусловленных возникновением хаотических пульсаций, с их последующей стабилизацией за счет баланса между диссипативными расходами и поступлением энергии от источников неравновесия.

Используемые методы исследования

Автором для решения физико-химических задач использовались методы из разделов математики, называемых нелинейной динамикой, теорией катастроф [13], теорией бифуркаций [11] и теории детерминированного хаоса [14]. Основы нелинейной динамики были заложены Пуанкаре в конце позапрошлого века и за последние 30 лет они получили значительное развитие и привели к прогрессу в понимании физики механических явлений с хаотической динамикой переменных. Основная идея такого подхода - описание сложной системы с помощью исследования динамики моделей, гораздо более простых, чем полные уравнения физико-химической гидродинамики. Математика предлагает нам два различных способа рассмотрения нерегулярностей, присущих физико-химическим системам. Еще совсем недавно более распространенной из них являлась точка зрения на нерегулярности как на шум, относящийся к случайным флуктуациям, которые всегда присутствуют в этих системах. Хотя термин “хаос” иногда используется в качестве синонима шума, у этого термина за последние десятилетия возникло и утвердилось совершенно иное математическое значение (смысл). В последнем случае под хаосом подразумевается случайность или нерегулярность, возникающая в нелинейной детерминированной системе при фазовых переходах. Это означает, что динамический хаос можно наблюдать даже при полном отсутствии шума в окружающей системе среде. В качестве примера последней системы указывается обычно система уравнений Лоренца. Важными характеристиками хаоса являются: нелинейность системы, приводящая к неединственности решений и возникновению новых точек динамического (термодинамического) равновесия (фаз), заметная зависимость динамики от начальных условий [14,15]; попеременный захват фазовых траекторий равновесными (стационарными) состояниями [16], существование перемежаемости (существование ламинарных и турбулентных временных периодов в динамике) [14] и др.

Под неравновесными фазовыми переходами в открытых системах с хаотической динамикой параметра порядка мы будем понимать нерегулярную во времени динамику с попеременным захватом фазовой траектории двумя критическими равновесными (стационарными) состояниями. Такие случайные переключения осуществляются в отсутствие внешнего шума и управляются детерминированными законами. В литературе это явление получило название “детерминированный стохастический резонанс” [14].

Положения, выносимые на защиту

- Концепция построения одного из вариантов нелинейной ТНП в открытых физико-химических системах на основе принципа локального неравновесия с энергетическими потерями.
- Методы построения функций Ляпунова для физико-химических систем на основе термодинамических потенциалов и их производных по времени. Метод доказательств термодинамических неравенств для необратимых процессов.
- Гипотеза построения обобщенной математической модели для локально-неравновесных физико-химических систем с последствием и релаксацией, приводящих к хаосу. Концепция термодинамики хаотических систем.
- Математические модели и программы численных расчетов, позволяющих описать возникновение детерминированного хаоса в локально-неравновесных физико-химических системах. Отождествление хаотических решений с флуктуациями на основе анализа энтропии Колмогорова. Концепция флуктуационных нелинейных режимов с зависимыми и независимыми флуктуациями.
- Результаты практической реализации разработанного подхода к задачам физхимии для межфазных флуктуирующих слоев, в том числе в системе жидкость-пар, слоев с химическими реакциями для систем автоматического проектирования.
- Модели развитой турбулентности для растворов, как сильно вязких жидкостей со временем релаксации напряжений и описание перенос импульса в реологических системах за счет добавления в уравнения Навье-Стокса второй производной скорости по времени.
- Термодинамические локальные модели для физико-химических локально равновесных и локально неравновесных систем с диффузией и теплопроводностью с применением энтропии, свободной энергии, скоростей их изменения и их вторых производных. при переносе импульса в реологических системах
- Модель описания механизма самовозбуждения саркомеров в растворах с АТФ в виде кинетических уравнений за счет полного описания химических реакций в системе саркомер-раствор, к которому добавляют АТФ.

Теоретическая и практическая ценность

Теоретическая ценность диссертации состоит в обосновании применимости методов нелинейной термодинамики к сильно неравновесным физико-химическим системам и развитию представлений о поведении сложных открытых локально-неравновесных физико-химических систем, находящихся вдали от равновесия с релаксацией, последствием, трудно формализуемыми энергетическими потерями и гомо- и гетерофазными флуктуациями, а также бифуркациями.

Практическое значение состоит в том, что разработан самый общий подход к решению актуальных задач межфазного слоя определения неравновесных значений энтропии, свободной энергии, их первых и вторых производных во времени, а также найдены характеристики турбулентных течений растворов. Определены физико-химические свойства расплавов солей с хлоридами урана для использования их в практических расчетах реакторов на расплавленных солях.

Достоверность

Достоверность представленных теоретических результатов подтверждается прежде всего использованием строго обоснованных методов математического моделирования и сравнением полученных теоретических результатов с экспериментом при решении конкретных задач физической химии. В частных асимптотических ситуациях, установленные в работе общие положения и соотношения согласуются с известными ранее.

Научная новизна

- Для открытых физико-химических систем сформулирован и развит принцип локального неравновесия в открытых системах в условиях энергетических потерь. При моделировании устойчивости равновесных и стационарных состояний в химической термодинамике впервые обоснован и использован прямой метод Ляпунова.

- Впервые сформулированы основные положения термодинамики открытых нелинейных физико-химических систем, имеющих несколько стационарных состояний. Для анализа устойчивости этих состояний сформулирована и доказана теорема, являющаяся аналогом теоремы Пригожина, справедливая только для линейных систем.
- Впервые для физико-химических систем предложена теоретическая динамическая модель гетерофазных флуктуаций, которую не может дать статистическая теория. Установлено, что такие системы должны быть локально неравновесными (ЛНС).
- Впервые предложена концепция введения энтропии Колмогорова в термодинамический анализ неравновесных физико-химических процессов, характеризующая скорость забывания системой (локальным объемом) начальных условий. Подход позволяет впервые установить связь между необратимостью по времени неравновесных физико-химических процессов и энтропией Колмогорова.
- Разработан для физико-химических систем вариант термодинамики хаотических процессов (ТХП).
- Показана общность разработанного подхода на примере решения задач возникновения гомо- и гетерофазных флуктуаций в межфазных слоях (система жидкость-пар, межфазные слои с химическими реакциями), в системах химической гидродинамики, биофизических системах типа саркомер-раствор, проводимость ионных каналов.
- Получены результаты практической реализации разработанного подхода к задачам физхимии межфазных флуктуирующих слоев. Впервые теоретически доказано явление критической опалесценции, обнаруженное в экспериментах при приближении к критической точке.
- Модели развитой турбулентности для растворов, как сильно вязких жидкостей со временем релаксации напряжений.
- Термодинамические локальные модели для физико-химических локально равновесных и локально неравновесных систем с диффузией и теплопроводностью с применением энтропии, свободной энергии, скоростей их изменения и их вторых производных.
- За счет полного описания химических реакций в системе саркомер-раствор, к которому добавляют АТФ, и соответствующих кинетических уравнений впервые получено самовозбуждение саркомеров в растворах с АТФ, позволяющее сбрасывать в раствор за счет мелкомасштабных пульсаций механическую энергию.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы были представлены на Пятом семинаре СО РАН-УрО РАН “Термодинамика и материаловедение” (Новосибирск, 2005), на 13-й Зимней школе по механике сплошных сред (Пермь, 2003), на Международной школе-семинаре «Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность» (Москва, 2004), на I Всероссийской. конф. «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» (Воронеж, 2002), на Первой, Второй и Третьей Всероссийских научных интернет-конференциях “Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках” (Тамбов, 2001, 2001, 2002), на Международной конференции «Дифференциальные и интегральные уравнения. Математические модели» (Челябинск, 2002), на Международном семинаре “Нелинейное моделирование и управление” (Самара 2000), на двенадцатой межвузовской конференции «Математическое моделирование и краевые задачи» (Самара, 2002), на Международных конференциях по фазовым переходам и нелинейным явлениям в конденсированных средах (Махачкала 1998, 2000), на Симпозиуме “Математическое моделирование в естественных и гуманитарных науках” (Воронеж, 2000), на IV Межд. научн. конф. по мат. моделированию. “Матем. модели нелинейных возмущений, переноса, динамики, управления в конденс. системах и других средах” (Москва, 2000), на XIX конференции по дисперсным системам (Одесса, 2000), на Всероссийском Симпозиуме “Математическое моделирование и компьютерные технологии” (Кисловодск, 1995, 1998), на Международном семинаре “Нелинейное моделирование и управление” (Самара, 2000), на Международной научной конференции “Компьютерная алгебра в фундаментальных и при-

кладных исследованиях и образовании (Минск, 1997), на Белорусск. конгрессе по теоретической и прикл. механике (Минск, 1995), на семинаре “Самоорганизация природных и социальных систем” (Алма-Ата, 1995), на Всесоюзной научной конференции “Метод функций А.М. Ляпунова в современной математике” (Харьков, 1986); на XIII конференции по тепловой микроскопии “Структура и прочность материалов в широком диапазоне температур” (Каунас, 1989), на украинской конференции “Моделирование и исследование устойчивости систем” (Киев, 1994); на совещании “Синергетика геологических систем” (Иркутск, 1992); на межреспубликанской конференции “Самоорганизация в природе и обществе” (Ленинград, 1988), на научных семинарах Института теплофизики (1995), математики (1992), на научном семинаре Амстердамского университета (Амстердам, 1993); на III Всесоюзной конференции “Нестационарные процессы в катализе” (Новосибирск, 1986), Всесоюзном симпозиуме по макроскопической кинетике и химической газодинамике (Алма-Ата 1984), на научном семинаре по химическим реакциям и технологическим процессам в расплавах солей (Пермь, 1978), Всесоюзной конференции по физической химии ионных расплавов и твердых электролитов (Киев, 1976), Уральской конференции по высокотемпературной физической химии (Свердловск, 1975), научно-технической конференции по теплофизическим свойствам веществ (Киев, 1974), Всесоюзном семинаре по смачиванию расплавами и адгезии (Москва, 1973), Всесоюзной конференции по физико-химическому анализу солевых систем (Ростов-на Дону, 1972).

Личный вклад автора

Автору принадлежит общий план проведения многолетних исследований, включающих прежде всего концепцию динамики неравновесных процессов и ее приложения для решения конкретных задач в физико-химических системах. Программное обеспечение разрабатывалось совместно с С.Ивановой, С. Студенком, С.Охотниковым. С ними же разрабатывались модели для межфазного слоя с испарением и конденсацией. Модели для межфазного слоя с химическими реакциями выполнены самим автором. Задачи, связанные с развитой турбулентностью с релаксацией и запаздыванием решались со С.Студенком. Результаты по проводимости ионных каналов и сокращению саркомеров и хаотической динамике мышц получены совместно с С.Андреевым, А.Ворохом, А. Богинич, Н.Жудовой, Т. Шкляр и С.Охотниковым.

Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 25 статьях в журналах и 10 в трудах международных и всероссийских конференций, рекомендуемых для публикации материалов докторских диссертаций, трех монографиях и одном учебном пособии (с грифом УМО), в 19 статьях в сборниках.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из Введения, 7 глав, заключения, списка литературы и приложения. Работа изложена на 289 страницах, включая 72 рисунка, 4 таблицы и список литературы в 259 ссылки

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе для открытых физико-химических систем разработан принцип локального неравновесия в условиях неформализуемых энергетических потерь. Для них развит предложенный впервые И.Пригожиным метод функций Ляпунова для определения устойчивости стационарных и равновесных состояний. Подход базируется также на принципе минимальности термодинамических потенциалов в состоянии равновесия и принципе Ле-Шателье-Брауна. Показано, что в рамках такого подхода на феноменологическом уровне становится возможным строгое доказательство термодинамических неравенств для неравновесных процессов, которое дается в диссертации на основании полученных тождеств и метода функций Ляпунова, в том числе и для систем с асимптотической устойчивостью. Универсальность метода Ляпунова позволила получить также непротиворечивый физический результат и по системам с инверсной заселенностью верхнего уровня энергии.

Пусть для открытой системы ξ_i – внутренние, ξ_e – внешние переменные (параметры неравновесия). Для локально-равновесных систем, описываемых термодинамическими уравнениями возмущенного движения

$$\frac{d\xi_e}{dt} = a_{ee} \frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ei} \frac{\partial S}{\partial \xi_i}, \quad \frac{d\xi_i}{dt} = a_{ie} \frac{\partial S}{\partial \xi_e} + a_{ii} \frac{\partial S}{\partial \xi_i} \quad (1)$$

Уравнения возмущенного движения (1) могут быть представлены в форме уравнений Онзагера: $J_e = L_{ee}X_e + L_{ei}X_i$, $J_i = L_{ie}X_e + L_{ii}X_i$, здесь S – энтропия единицы объема,

Пусть функция $U(\theta(\xi_e, \xi_i), V, t)$ – внутренняя энергия локального объема сплошной среды, которая является функцией состояния системы, принимающая в состоянии равновесия минимальное значение U_0 ; θ – температура неравновесного состояния, P – давление, определяющее наравне с другими параметрами неравновесное состояние. Для функции состояния полная производная ее по времени равна:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \xi_e} \frac{d\xi_e}{dt} + \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \xi_i} \frac{d\xi_i}{dt} + \frac{\partial U}{\partial V} \frac{dV}{dt} + \frac{\partial F}{\partial t}.$$

Вводятся следующие обозначения:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = \theta, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -P; \quad \frac{\partial U}{\partial \xi_e} = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \xi_e} \equiv \theta X_e, \quad \frac{\partial U}{\partial \xi_i} = \frac{\partial U}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial \xi_i} \equiv -\theta X_i;$$

$$X_i = -\frac{1}{\theta} \frac{\partial U}{\partial \xi_i}, \quad J_e = -\frac{d\xi_e}{dt}; \quad J_i = -\frac{d\xi_i}{dt}; \quad X_e = \frac{1}{\theta} \frac{\partial U}{\partial \xi_e}; \quad ; \quad \sigma = -\frac{1}{\theta} \frac{\partial U}{\partial t}.$$

σ^e – функция внешних источников, $\sigma^i = J_i X_i + \sigma$ – производство энтропии, U_0 – внутренняя энергия в состоянии равновесия, $\Lambda^U = U - U_0$ – избыточная внутренняя энергия; X_e, X_i, J_e, J_i – термодинамические силы и потоки (внешние и внутренние); S – неравновесное значение энтропии. Тогда дифференциальное уравнение для локального объема можно записать в виде некоторого закона сохранения энергии:

$$\frac{dU}{dt} = \theta \frac{\partial S}{\partial t} - P \frac{dV}{dt} + \theta X_e J_e - \theta X_i J_i - \theta \sigma.$$

Это и есть математическое выражение принципа локального неравновесия в условиях неформализуемых энергетических потерь σ . Частная производная $\partial S / \partial t$ превращается в полную при всех силах и потоках, равных нулю.

Выделяя в температуре $\theta = T \pm \delta T$ (охлаждение или нагревание) неравновесную часть δT , приводим последнее уравнение к виду

$$\frac{dU}{dt} \pm \delta T \left(\frac{\partial S}{\partial t} - X_e J_e + X_i J_i \right) \pm \delta T \sigma = \left(T \frac{\partial S}{\partial t} - P \frac{dV}{dt} \right) + T X_e J_e - T X_i J_i - T \sigma. \quad (2)$$

Если X_e и X_i не зависят от времени, тогда получаем локальную формулу для расчета неравновесного значения внутренней энергии

$$U = U(J_e, J_i, X_e, X_i) \pm \delta T (S - X_e \xi_e + X_i \xi_i) + \delta U, \quad \delta U = \pm \int \delta(T \sigma) dt. \quad (3)$$

Неравновесное значение внутренней энергии в (3) связано, во-первых, с зависимостью ее от термодинамических сил и потоков (первое слагаемое в правой части для U), во-вторых, с неравновесными значениями температуры (второе слагаемое). При равновесии $X_e = X_i = J_e = J_i = 0$, $U = U_0$, $\delta T = 0$, $\theta = T$, $U = U_0$, $dU_0 = T dS - P dV$.

Из (2) можно найти скорость изменения знакоопределенной функции $\Lambda^U = U - U_0 \geq 0$:

$$\frac{d\Lambda^U}{dt} = -T(\sigma^e + J_i X_i + \sigma).$$

Определяя соответствующим образом потоки и силы, находим по аналогии для неравновесного состояния свободную энергию $\Lambda^F = F - F_0 \geq 0$, производная которой

$$\frac{d\Lambda^F}{dt} = -T(\sigma^e + J_i X_i + \sigma) \quad (4)$$

является знакоопределенной функцией противоположного знака с Λ или тождественно равна нулю. Локальные ДУ (4) применимо как для линейных так и нелинейных процессов. В (4) $\sigma^e = -J_e X_e$ – функция источников энергии, если она может быть выражена через внешние потоки и силы, заданные на границе локального объема; P -давление, определяющее наравне с другими параметрами неравновесное состояние, $T\sigma = \text{const}$ – не формализуемые потери энергии. В состоянии равновесия все термодинамические силы и потоки равны нулю: $X_e = X_i = 0$; $J_e = J_i = 0$. В стационарном состоянии

$$\sigma^e + J_i X_i + \sigma = 0 \quad \text{при} \quad X_e \neq 0, X_i \neq 0; J_e \neq J_i \neq 0.$$

Уравнение (4) описывает изменение избыточной свободной энергии Гельмгольца $\Lambda^F = F - F_0$ при неравновесном процессе в открытой системе (локальном объеме V). Таким образом, для уравнений возмущенного движения – стационарных уравнений Онзагера – находится в силу используемого принципа минимальности термодинамического потенциала знакоопределенная функция $\Lambda^F = F - F_0 \geq 0$ и уравнение (4) для скорости изменения Λ^F , включающего уравнения возмущенного движения. Поэтому в силу первой теоремы Ляпунова для устойчивых процессов невозмущенное движение устойчиво. При этом могут быть получены очень важные для термодинамики необратимых процессов следствия.

Для изолированной термодинамической системы ($\sigma^e = 0$) из (3) следует:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} \equiv \sigma^i \geq 0 \quad \text{при} \quad \frac{d\Lambda^F}{dt} \leq 0,$$

т.е. энтропия изолированной системы увеличивается. Последнее означает, что данная модель соответствует второму закону термодинамики. Такая система является устойчивой на бесконечном интервале времени.

Уравнение (2) и знакоопределенная функция $\Lambda^F > 0$ найдены для уравнений возмущенного движения (1) для локально-равновесных систем. При анализе необратимых процессов можно выделить два случая: первый – при установлении в системе равновесного состояния, т.е. при стремлении $F \rightarrow F_0$, функция Λ^F уменьшается во времени: $d\Lambda^F/dt < 0$ и процесс является устойчивым по Ляпунову в силу первой теоремы Ляпунова; второй – при удалении/отклонении от состояния равновесия $d\Lambda^F/dt > 0$, поэтому данный процесс является неустойчивым по Ляпунову. Для равновесного состояния функция $d\Lambda^F/dt$ в нуль обращается только в начале координат ($\sigma^e = 0, \sigma^i = 0$), поэтому справедлива вторая теорема Ляпунова об асимптотической устойчивости. Уравнение (3) характеризует закон изменения свободной энергии для локально-неравновесных процессов и одновременно является тождеством, благодаря которому в рассмотрение включается второй закон термодинамики. На необходимость такого рассмотрения указывал В.Семенченко. Получено еще несколько содержательных выводов.

1. Функция $\Lambda^F = F - F_0 \geq 0$ является функцией Ляпунова, т.к. она знакоположительна для всех неравновесных состояний. Тогда при приближении системы к стационарному состоянию, в котором $F = F_0$, в силу используемого принципа производная ее должна иметь противоположный знак $d\Lambda^F/dt \leq 0$, или тождественно равна нулю в стационарном состоянии $\sigma^e + \sigma^i = 0, \sigma^e \neq 0, \sigma^i \neq 0$. В соответствии с теоремой Ляпунова такое стационарное состояние будет устойчивым по Ляпунову.

2. Для открытой системы энтропия может как увеличиваться так и уменьшаться со временем, так как при стремлении $F \rightarrow F_0$ функция Λ^F в (2) уменьшается во времени $d\Lambda^F/dt < 0$, а при удалении/отклонении от состояния равновесия $d\Lambda^F/dt > 0$. Таким образом, уменьшение энтропии является неустойчивым по Ляпунову процессом, т.е. оно не выполняется на бесконечном интервале времени. Этот случай соответствует образованию диссипативных структур.

3. Для равновесных (и стационарных) состояний из уравнения (2) следует выполнение уравнения равновесной термодинамики:

$$\frac{dF_0}{dt} F = -S \frac{dT}{dt} - P \frac{dV}{dt} \Big|_{X_e=X_i=J_e=J_i=0}.$$

Таблица 1.

Классические неравенства	Тождества неравновесной термодинамики и доказательство неравенств
Производство энтропии является знакоположительной функцией $\sigma^i \geq 0$	$\sigma^i = -\frac{\delta \dot{q}}{T_0} - \frac{1}{T_0} \frac{d\Lambda}{dt}, \quad \Lambda = F - F_0 \geq 0, \quad \dot{\Lambda} \leq 0, \text{ при}$ $\sigma^e = \frac{\delta \dot{q}}{T_0} = 0, \text{ тогда } \sigma^i \geq 0.$
Приращение энтропии при неравновесном процессе больше, чем при равновесном $dS \geq \frac{\delta q}{T_0}$	$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta \dot{q}}{T_0} + \sigma^i, \quad \frac{dS}{dt} \geq \frac{\delta \dot{q}}{T_0} \text{ при } \sigma^i \geq 0, \text{ тогда } dS \geq \frac{\delta q}{T_0}.$
Теорема Пригожина $\frac{d\sigma^i}{dt} \leq 0$	$\frac{d\sigma^i}{dt} = -\frac{d\sigma^e}{dt} - \frac{1}{T_0} \frac{d^2\Lambda}{dt^2}, \Lambda = F - F_0 \geq 0,$ $\dot{\Lambda} \leq 0, \ddot{\Lambda} > 0, \text{ тогда } \frac{d\sigma^i}{dt} \leq 0 \text{ при } \sigma^e = \frac{\delta \dot{q}}{T_0} = const.$
$dF \leq 0$	$\frac{d(F - F_0)}{dt} = -T_0 \left(\frac{\delta \dot{q}}{T_0} + \sigma^i \right), \frac{d(F - F_0)}{dt} \leq 0 \text{ для}$ $\Lambda = F - F_0 \geq 0, \text{ тогда } \frac{dF}{dt} \leq 0, \text{ или } dF \leq 0$

В сводной таблице 1 приводятся алгоритмы доказательства термодинамических неравенств на основе полученных тождеств и устойчивости по Ляпунову (σ^i - производство энтропии, $\sigma^e = \delta \dot{q}/T_0$ - обратимые потоки энтропии через границы локального объема).

Во второй главе излагается термодинамика нелинейных процессов, в которой основные (базовые) термодинамические уравнения первого уровня – релаксационные локальные уравнения для термодинамических сил и потоков. В анализе нелинейных процессов используется теория катастроф, в частности потенциальная функция катастрофы сборки, в которой выделяется функция Ляпунова. В задачу такого описания входит описание фазовых переходов первого и второго рода. Формулируется и доказывается теорема для функции производства энтропии, которая является аналогом теоремы Пригожина для нелинейных систем и связана с дрейфом/диффузией к локальному/глобальному минимуму и структурной устойчивостью исследуемых нелинейных систем в рамках катастрофы сборки. Формулируется более общая теорема, в которой утверждается, что при различных нелинейностях в каждом потенциале катастроф Тома с четной наивысшей степенью параметра порядка можно выделить знакоположительную функцию Ляпунова. Последнее позволяет совместить метод определения устойчивости Тома с методом Ляпунова и с некоторыми задачами физической химии.

Для открытой линейной системы рассматривается однородное уравнение линейного возмущенного движения для внутренней переменной X_i – термодинамической силы в форме

$$\frac{dX_i}{dt} = -\alpha X_i + \beta X_e, \quad \alpha > 0, \beta \geq 0. \quad (4)$$

Предполагается наличие релаксации со временем релаксации $\tau = 1/\alpha$ к равновесному состоянию при внешней термодинамической силе $X_e=0$ и наличие стационарного состояния для линейных процессов, при котором $\alpha/\beta = X_e/X_i$. Выбор потоков и сил произволен, но он должен быть совместим с условием положительности производства энтропии. Представим уравнение (4) в виде

$$\frac{dX_i}{dt} = -\varphi \frac{\partial G}{\partial X_i}, \quad \text{или} \quad \frac{dX_i}{dt^*} = -\frac{\partial G}{\partial X_i}, \quad t^* = \varphi t, \quad (5)$$

где φ – некоторая константа. Скорость изменения энтропии открытой системы при этом будет равна

$$G = \frac{dS}{dt} = -J_e X_e + J_i X_i + \sigma, \quad \text{или} \quad G = \frac{dS}{dt} = -J_e X_e + \chi J_i X_i:$$

потери включаются через коэффициент $\chi \geq 1$, тогда $\sigma = (\chi - 1)J_i X_i$, $\sigma^i = \chi J_i X_i$.

Преимущество уравнения (5) перед уравнением (4) очевидно: динамика внутренней термодинамической силы, порождаемая внешним воздействием, определяется градиентом скорости изменения энтропии с точностью до постоянных φ, χ . Учитывая уравнения Онзагера имеем $G = -L_{ee} X_e^2 - L_{ei} X_e X_i + \chi(L_{ie} X_e X_i + L_{ii} X_i^2)$ и равенства $\alpha = 2\chi L_{ii} > 0$, $\beta = -(\chi L_{ie} - L_{ei}) > 0$ являются условиями совместности уравнений (4) и (5).

Для нелинейных процессов представим коэффициент Онзагера в виде полинома термодинамической силы: $L_{ii}(|X_i|) = |k_1| - |k_2||X_i| + |k_3||X_i|^2$, здесь $|k_1| = L_{ii}^0$ – коэффициент Онзагера для линейных процессов. Для упрощения записи для последующих выкладок введем некоторые переобозначения: $x \equiv |X_i|$, $H \equiv X_e$; в результате уравнение (5) приводится к виду

$$\frac{dx}{dt} = -2\chi(|k_1|x - |k_2|x^2 + |k_3|x^3) + |k_4|H. \quad (6)$$

Параметрами уравнения являются все величины $|k_g|$, где $g=1,2,3,4$ и $H=X_e$, $|k_4| = \beta$. Уравнение (6) можно привести к каноническому виду с критической точкой:

$$\frac{d\eta}{dt} = -(\eta^3 + a^* \eta + b^*), \quad \eta = x^* - x_0^*, \quad x_0^* = \frac{|k_2|}{3|k_3|x_c}, \quad x^* = \frac{x}{x_c}, \quad (7)$$

где $a^* = -3(x_0^{*2} - 1)$, $b^* = -H^* + 3x_0^{*3} - 2x_0^{*3}$ – управляющие параметры. Тогда

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\partial G^*}{\partial \eta}, \quad G^* = \frac{dS^*}{dt^*} = \frac{d_e S^*}{dt^*} + \frac{d_i S^*}{dt^*} = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}a^* \eta^2 + b^* \eta \Big|_{\leq 0}^{\geq 0}. \quad (8)$$

В такой записи G^* – знакопеременная потенциальная функция, равная относительной (безразмерной) скорости изменения энтропии системы. Градиент скорости изменения энтропии по внутренней термодинамической силе определяет с точностью до знака скорость изменения этой силы. Отметим, что за счет перехода к новой переменной η и новым управляющим параметрам a^* и b^* в правой части канонического уравнения (8) исчезает квадратичный член. Именно такие уравнения в канонической форме изучаются в теории катастроф и нелинейной динамике. Потенциальная функция G^* может принимать отрицательные значения, что соответствует процессам самоорганизации, или положительные значения. В первом случае энтропия системы уменьшается, во втором – увеличивается.

Уравнение (7) совместимо с условием положительности производства энтропии

$$\frac{d_i S}{dt} = \chi J(x)x = \chi |k_1|x^2 \left(1 - \frac{2}{3} \frac{|k_2|}{|k_1|} x + \frac{1}{2} \frac{|k_3|}{|k_1|} x^2 \right) \geq 0. \quad (9)$$

Показывается, что условием выполнимости II закона термодинамики является в модели условие ограничения на величину x^* в параметре порядка $\eta = x^* - x_0^*$.

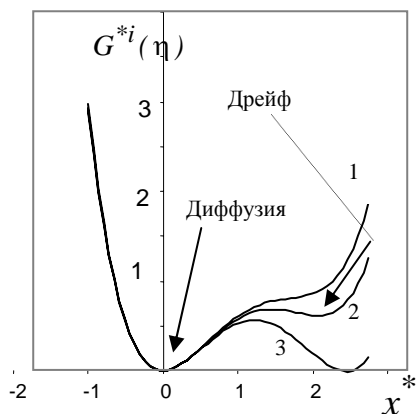


Рис.1. Производство энтропии в канонической форме при отсутствии флуктуаций. Глобальный минимум соответствует равновесному состоянию, так как для него термодинамическая сила равна нулю $x=X_i=0$, локальный – стационарному состоянию; $x^* = \eta + x_0^* \cdot 1 - x_0^* = 1,143095$, $2 - 1,172791$, $3 - 1,225527$.

Здесь производство энтропии в безразмерном виде $G^{*i} \geq 0$ (Рис.1) и обратимые потоки энтропии G^{*e} равны соответственно

$$G^{*i} = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}a^*\eta^2 + H_s^*\eta + H_0^* \geq 0, \quad \eta = x^* - x_0^*, \quad G^{*e} = -(H_0^* + H^*\eta)\Big|_{\leq 0}^{\geq 0}, \quad (10)$$

где $H_s^* = 3x_0^{*3} - 2x_0^{*3}$. Условие положительности производства энтропии отражается в потенциальной функции G^* условием $x_0^{*2} \leq 3/2$ для различных значений x^* . Сама же потенциальная функция G^* может иметь любой знак, так как включает еще слагаемое G^{*e} , связанное с обратимыми потоками энтропии.

Для физико-химических систем, в которых идут химические реакции (Таблица 1) можно также получить кинетические уравнения [17], привести их к каноническому виду и определить функции Ляпунова. В скобках указаны константы прямой и обратной реакции соответственно. Вещества A и B можно получить друг из друга: D, E – некоторые вещества, с помощью которых можно получить вещество C или его комбинации. Вещества D, E нельзя получить из вещества C обратной реакцией.

Сформулирован доказательный вывод о том, что при различных нелинейностях в потенциалах катастроф Тома с четной наивысшей степенью можно выделить знакоположительную функцию Ляпунова. Этот результат приведен для основных потенциальных функций Тома [13] и следует из таблицы 2. Данный вывод позволяет совместить метод определения устойчивости Тома с прямым методом определения устойчивости по Ляпунову. Вывод является также важным для математической теории катастроф

Для различных катастроф и их потенциальных функции нами были предложены химические реакции с участием катализатора C . Для этих реакций были написаны соответствующие кинетические уравнения. Для катастроф, у которых есть функция Ляпунова, катализатор в химических реакциях полностью связывается с реагентами системы (A, B, D, E) , в результате реакции идут до образования новых продуктов без катализатора.

У катастроф, у которых отсутствует функция Ляпунова, не весь катализатор расходуется, а часть его связывается с образовавшимся веществом, например B , в результате чего суммарная реакция либо содержит катализатор C (“Ласточкин хвост”) либо содержит другое количество начальных веществ (Складка).

В результате там, где есть функция Ляпунова, каталитическая реакция получилась полная, т.е. суммарная реакция имеет вид $A \leftrightarrow B$ (отсутствует катализатор). Отсутствие функции Ляпунова указывает на то, что реакция с участием катализатора неполная (суммарная реакция не имеет вид $A \leftrightarrow B$). Таким образом, функция Ляпунова может служить хорошим критерием для определения устойчивости каталитических реакций.

Таблица 2.
Производство энтропии и функции Ляпунова для химических реакций

Химические реакции и их катастрофы	Кинетические уравнения и скорость изменения энтропии G^*	Производство энтропии и функция Ляпунова
Катастрофа складки. $A + C \leftrightarrow 2C(k_2, k_1)$ $C + A \leftrightarrow B(k_3, k_4)$ Суммарная реакция $2A \leftrightarrow B$	$\frac{dC}{dt} = (k_1 - k_2)AC - k_3C^2 + k_4B$ $G^* = \frac{1}{3}\eta^3 + a^*\eta \Big _{\frac{\infty}{2}}$ $\eta = C^* - C_0^*A^*, a^* = B^* - C_0^{*2}A^{*2}, C_0^* = \frac{(k_1 - k_2)A_0}{2k_3C_0}$	Нет функции Ляпунова
Катастрофа сборки $A + 2C \leftrightarrow 3C(k_2, k_3)$ $C \leftrightarrow B(k_1, k_4)$ Суммарная реакция $A \leftrightarrow B$	$\frac{dC}{dt} = -k_1C + k_2AC^2 - k_3C^3 + k_4B$ $G^* = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}a^*\eta^2 + b^*\eta \Big _{\frac{\infty}{2}}$ $\eta = C^* - C_0^{*2}A^*, \forall C^*, C_0^{*2}A^{*2} \leq 3/2,$ $a^* = -3\left((C_0^{*2}A^*)^2 - 1\right),$ $b^* = -B^* + 3C_0^{*2}A^* - 2(C_0^{*2}A^*)^3$	$G^* = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}a^*\eta^2 + H_1^*\eta + H_0^* \geq 0$ $H_1^* = 3C_0^{*2}A^* - 2(C_0^{*2}A^*)^2$ $H_0^* = \frac{3}{4}(C_0^{*2}A^*)^2(2 - (C_0^{*2}A^*)^2)$ $G^{*2} \geq 0, \quad \dot{G}^{*2} \leq 0$
“Ласточкин хвост”. $3C + A \leftrightarrow 4C(k_3, k_4)$ $C \leftrightarrow B(k_1, k_5)$ $D \leftrightarrow 2C(k_2, k_6)$ Суммарная реакция $D + A \leftrightarrow B + 2C$	$\frac{dC}{dt} = -k_1C - k_2C^2 + k_3AC^3 - k_4C^4 + (k_5B + k_6D)$ $G^* = \frac{1}{5}\eta^5 + \frac{1}{3}a^*\eta^3 + \frac{1}{2}b^*\eta + c^*\eta \Big _{\frac{\infty}{2}}$ $\eta = C^* - C_0^{*3}A^*, C_0^* = \frac{k_1A_0}{4k_2C_0}$ $a^* = -6\left((C_0^{*3}A^*)^2 - 1\right)$ $b^* = -4 + 12C_0^{*3}A^* - 8(C_0^{*3}A^*)^2,$ $c^* = (B^* + 2D^*)/3 - 4C_0^{*3}A^* + 6(C_0^{*3}A^*)^2 - 3(C_0^{*3}A^*)^3$	Нет функции Ляпунова
Гиперболическая огибающая. $E \rightarrow 2C(k_2)$ $C \leftrightarrow B(k_1, k_4)$ $4C + A \leftrightarrow 5C(k_4, k_5)$ $D \rightarrow 3C(k_3)$ $5C \leftrightarrow E + D(k_7, k_8)$ Суммарная реакция $A \leftrightarrow B$	$\frac{dC}{dt} = -k_1C - k_2C^2 - k_3C^3 + k_4AC^4 - (k_5 + k_8)C^5 + k_7B + k_8ED$ $G^* = \frac{1}{6}\eta^6 + \frac{1}{4}a^*\eta^4 + \frac{1}{3}b^*\eta^3 + \frac{1}{2}c^*\eta^2 + d^*\eta \Big _{\frac{\infty}{2}}$ $\eta = C^* - C_0^{*4}A^*, C_0^{*4}A^* \leq 1.043,$ $a^* = -\left(\frac{1}{6}(B^* + 5E^*D^*) - H_1^*\right), a^* = 10(1 - C_0^{*4}A^*)$ $b^* = -10 + 30C_0^{*4}A^* - 20(C_0^{*4}A^*)^2$ $c^* = 5 - 20C_0^{*4}A^* + 30(C_0^{*4}A^*)^2 - 15(C_0^{*4}A^*)^3$	$G^* = \frac{1}{6}\eta^6 + \frac{1}{4}a^*\eta^4 + \frac{1}{3}b^*\eta^3 + \frac{1}{2}c^*\eta^2 + H_1^*\eta + H_0^* \geq 0$ $H_1^* = 5C_0^{*4}A^* - 10(C_0^{*4}A^*)^2,$ $+10(C_0^{*4}A^*)^3 - 4(C_0^{*4}A^*)^4$ $H_0^* = \frac{1}{6}(C_0^{*4}A^*)^2(15 - 20C_0^{*4}A^* + 15(C_0^{*4}A^*)^2 - 5(C_0^{*4}A^*)^3)$ $G^{*2} \geq 0, \quad \dot{G}^{*2} \leq 0$

Для нелинейных систем доказывается следующая теорема.

Теорема. Временная эволюция в нелинейной термодинамической системе в условиях малых флуктуаций при заданных постоянных граничных условиях происходит так, что производство энтропии G^{*i} с четной наивысшей степенью параметра порядка стремится убывать

$$\frac{dG^{*i}}{dt} \leq 0 \quad (11)$$

и достигает минимального (положительного) значения в ближайшем стационарном состоянии, локальная или глобальная устойчивость которого определяется теоремой Тома. Движение к локальному/глобальному минимуму осуществляется посредством дрейфа/диффузии.

При доказательстве учитывается, что производство энтропии (10) с ростом катастрофы η^4 является при $x_0^{*2} \leq 3/2$ (см. Рис.1) знакоположительной функцией $G^{*i} \geq 0$ для различных значений переменной η . После дифференцирования G^{*i} по времени получаем при внешнем поле $H^*=0$:

$$\frac{dG^{*i}}{dt} = (\eta^3 + a^* \eta + H_s^*) \frac{d\eta}{dt}, \quad \text{где} \quad \frac{d\eta}{dt} = -(\eta^3 + a^* \eta + H_s^*). \quad (12)$$

В результате получаем из (12), что функция \dot{G}^{*i} является функцией знакоотрицательной:

$dG^{*i}/dt = -(\eta^3 + a^* \eta + H_s^*)^2$. Отсюда следует что функции $G^{*i} \geq 0$, $\dot{G}^{*i} \leq 0$ являются функциями Ляпунова. Этим доказывается часть теоремы, связанная с уменьшением производства энтропии. В глобально устойчивом состоянии (невозмущенное состояние равновесия $x^* = X_i / X_c = 0$) производство энтропии обращается в нуль.

При наличии малых флуктуаций нелинейная система описывается вероятностной функцией распределения g , которая связана с потенциальной функцией системы G^{*i} посредством уравнения Фоккера-Планка [13]

$$\frac{\partial g}{\partial t} = \nabla(g \nabla G^{*i}) + \nabla^2(Dg), \quad (13)$$

здесь D - коэффициент диффузии. Правая часть уравнения состоит из двух членов – “дрейфа” и “диффузии”. Дрейф $\nabla(g \nabla G^{*i})$ заставляет функцию распределения двигаться по направлению к ближайшему локальному минимуму. Роль диффузии $\nabla^2(Dg)$ двояка: она описывает (1) размах функции распределения, которая концентрируется вокруг локального минимума, и (2) вероятность, с которой флуктуация может перевести систему из метастабильного (локального) минимума в глобальный минимум (см. Рис.1). Так в рассмотрение вводится устойчивость и доказывается вторая часть теоремы. Для описываемой катастрофы левый экстремум соответствует равновесному состоянию, правый – стационарному состоянию. Таким образом, теорема доказана для частного случая катастрофы сборки. С увеличением показателя роста катастрофы x^5, x^6 число стационарных состояний увеличивается.

Если флуктуаций нет, то диффузия от локального к глобальному минимуму производства энтропии отсутствует. Показано, что при наличии больших хаотических пульсаций теорема не выполняется и производство энтропии гораздо выше, чем значение производства энтропии в ее нишах.

В третьей главе излагается теория переноса тепла и массы при наличии экзо и эндотермических химических реакций для локально-равновесных и локально-неравновесных термодинамических систем, которая соединена с неравновесной термодинамикой, что позволяет за параболическими и гиперболическими уравнениями переноса увидеть локальную термодинамику в виде соответствующих выражений для свободной энергии, энтропии, скоростей их изменения и вторых производных, а также для производства энтропии. Рассмотрение ведется как с источниками тепла и массы, так и их стоками. Решение приводится как для параболического так и гиперболического уравнений переноса. Гиперболическое уравнение переноса, для которого процесс переноса тепла является локально неравновесным так как тепловой поток $J_q = L_{qq} X_q - \tau_T \dot{J}_q$, W – мощность внутренних источников тепла, τ_T - время релаксации теплового потока. Для сплошной среды после решения уравнения гиперболического уравнения теплопроводности находятся следующие термодинамические характеристики.

1. Скорость изменения свободной энергии

$$\frac{d(F - F_0)}{dt} = -T_0(\sigma^e + \sigma^i) = -W - \frac{\lambda}{T_0}(\nabla T)^2 + \frac{\lambda}{T_0} \nabla T \nabla(\dot{T}) \tau_T,$$

здесь $\sigma^e = W / T_0$, источник тепла - $W = T_0^2 (\partial \sigma^e / \partial T)_V$.

2. Скорость изменения энтропии

$$\frac{dS}{dt} = \sigma^e + J_q X_q = \frac{W}{T_0} + \frac{\lambda}{T_0^2} (\nabla T)^2 - \frac{\lambda}{T_0^2} \nabla T \nabla (\dot{T}) \tau_T,$$

а второй закон термодинамики выражается неравенством

$$\sigma^i = J_q X_q = \frac{\lambda}{T_0^2} (\nabla T)^2 - \frac{\lambda}{T_0^2} \nabla T \nabla (\dot{T}) \tau_T \geq 0, \text{ здесь } \nabla (\dot{T}) \tau_T \ll \nabla T.$$

3. Производство энтропии σ^i при $W = \text{const}$ стремится убывать и принимает минимальное положительное значение в стационарном состоянии в соответствии с уравнением

$$\frac{d\sigma^i}{dt} = -\frac{1}{T_0} \frac{dW}{dt} - \frac{1}{T_0} \frac{d^2 F}{dt^2}, \quad \frac{d\sigma^i}{dt} \leq 0.$$

4. Неравновесные значения энтропии, свободной энергии и температуры для описываемых локально-неравновесных состояний равны

$$S = S_{eq} \pm \frac{\lambda \tau_T}{T_0} \nabla^2 T, \quad F = F_0 \pm \lambda \tau_T |\nabla^2 T|, \quad F = U_0 - T_0 S, \quad \theta = T_0 \left(1 \pm \frac{\tau_T a}{T_0} \nabla^2 T \right)^{-1}.$$

При $\tau_T / \Delta t \rightarrow 0$ имеем случай термодинамики локально-равновесных систем для параболического уравнения теплопроводности, для которого $J_q = L_{qq} X_q$.

Во второй главе в краткой форме изложены также экспериментально полученные результаты по физико-химическим свойствам расплавленных солей три- и тетрахлоридов урана (область температур ~ 1000 °C) высокотемпературных теплоносителей для ядерных реакторов. Этими исследованиями начинался интерес диссертанта к неравновесной термодинамике. Были получены уникальные данные по температурным зависимостям свойств (теплопроводности, теплоотдачи, температуропроводности, вязкости, электропроводности) от температуры и состава солей, а также по теплообмену теплоносителя (свинцовых гранул) и расплава реактора. Именно зависимости теплопроводности от температуры делают уравнения переноса нелинейными. Такие исследования послужили для диссертанта основой для последующего рассмотрения нелинейных процессов в физико-химических системах, которые и привели в итоге к разработке термодинамики солевых реакторов с высокоинтенсивным тепло- и массопереносом и написанию данной диссертации

В **четвертой** главе на феноменологическом уровне развит подход, когда имеет место не только релаксация параметра порядка, но и эффект последействия. Введены в рассмотрение временные операторы релаксации и последействия, содержащие их характерные времена. В последнем случае после начала действия обобщенной “силы” формирование поля скоростей параметра порядка и поля “ускорений” задерживается во времени. В результате на основе модифицированного базового нелинейного уравнения получено термодинамическое однородное нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка во времени для параметра порядка – отклонения величины термодинамической силы или термодинамического потока от среднего значения в некоторой локальной области. При этом параметр порядка не является малым. Решения полученного уравнения реализуются по типу странного аттрактора. Установлено, что полученное уравнение описывает фазовые переходы I и II рода с хаотической динамикой параметра порядка и его решения могут служить моделью гомо- и гетерофазных флуктуаций параметра порядка в физико-химических системах. При этом причинами нерегулярности и непредсказуемости является собственная нелинейная динамика термодинамической системы, а не влияние шумов и внешних возмущений.

Для физико-химических систем определены алгоритмы расчета показателей Ляпунова, энтропии Колмогорова, времени необратимости, методики построения бифуркационных диаграмм и т.д. До сих пор аналогичные задачи решались в основном в механике и не охватывали термодинамику и физическую химию.

Решается задача для систем, которые характеризуются *релаксацией*. Для локально-неравновесных систем, в которых необходимо учитывать релаксацию скорости изменения энтропии (4), следует решать совместно систему двух динамических уравнений для параметра порядка $\eta(t) = x^*(t) - x_0^*$ и приведенной скорости изменения энтропии $G^*(t + \tau_r)$. Последняя является знакопеременной потенциальной функцией, учитывающей нелинейность производства энтропии, и для нее справедливо локальное градиентное уравнение

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\partial G^*}{\partial \eta}, \quad G^* + \tau_r \frac{\partial G^*}{\partial t} = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}a^*\eta^2 + b^*\eta, \quad (14), (15)$$

здесь $\tau_r \equiv \tau_r/t_0$ – относительное время релаксации скорости изменения энтропии, или время релаксации потока одного из самых длительных неравновесных процессов. В системе уравнений (14)-(15) уже два параметра порядка η и G^* .

Взяв градиент от (15) по η и подставляя полученное выражение в (14), получаем дифференциальное уравнение второго порядка для локально-неравновесных систем

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = f(\eta, t), \quad f(\eta, t) = -\frac{\partial G^*}{\partial \eta} = -(\eta^3 + a^*\eta + b^*), \quad (16)$$

где f – обобщенная сила двухянного потенциала G^* . Член с τ_r можно не учитывать, когда время релаксации скорости изменения энтропии существенно меньше времени действия внешних сил $\tau_r / \Delta t \ll 1$. Термодинамические уравнения (14)-(16) характеризуют локально-неравновесные процессы. Следует обратить внимание на то, что в нелинейном уравнении (16) сила f , параметр порядка η , скорость его изменения $\dot{\eta}$ и член $\tau_r \ddot{\eta}$ определены в один и тот же момент времени t .

Можно рассмотреть частный случай, когда внешнее поле H^* изменяется по гармоническому закону. Это означает, что один из управляющих параметров в (8) можно представить в виде $b^* = -H^* + H_s^* = -H_0^* \cos \omega t$, $H_s^* = 3x_0^* - 2x_0^{*3}$; здесь ω – циклическая частота изменения H^* ; при $t=0$ $H_0^* = H^* - H_s^*$. Таких систем в физической химии достаточно много.

Далее в диссертации рассматривается класс термодинамических систем, в которых следует учитывать также *последствие*. В узком смысле, например, упругое последствие – упругая обратимая деформация, происходящая через некоторое время после изменения нагрузки. Последствие можно найти во многих задачах механики, механики сплошных сред, биофизики, физхимии и т.д. При этом в каждом конкретном смысле причина последствия заключена в структуре и различной неоднородности сплошной среды. Сформулируем одну из самых простых постановок физико-химических задач по моделированию с учетом последствия. В термодинамическом смысле если внешнее воздействие представлено в момент времени $t - \tau$, то обобщенная сила $f = -\partial G^* / \partial \eta$ задана при последствии в виде $f(\eta, t - \tau) = \hat{P} f(t)$, где $\hat{P} = 1 - \tau d/dt$ – оператор. В результате приходим к уравнению для параметра порядка η с запаздыванием:

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = f(t - \tau), \quad f(t - \tau) \equiv f(t) - \tau \left(\frac{\partial f(t)}{\partial \eta} \frac{d\eta}{dt} + \frac{\partial f}{\partial t} \right); \quad (17), (18)$$

здесь τ – время последствия; $f(t) = -(\eta^3 + a^*\eta) + H_0^* \cos \omega t$. При этом диссипативный $\dot{\eta}(t)$ и инерционный $\tau_r \ddot{\eta}(t)$ члены определены в момент времени t .

В системе уравнений (16), (17) и (18) уже три параметра порядка η , G^* и $f(t - \tau)$. В результате получаем для локально-неравновесных нелинейных систем с запаздыванием каноническое однородное уравнение второго порядка во времени

$$\tau_r \ddot{\eta} + \Gamma(t) \dot{\eta} + \eta^3 + a^* \eta = H_0^* \cos \omega t. \quad (19)$$

Здесь декремент затухания и амплитуда внешней силы равны соответственно

$$\Gamma(t) = 1 - \tau(3\eta^2 + a^*) > 0, \quad H_0^* = H_0^*(1 + \tau\omega tg(\omega t)),$$

где $\tau = \tau/t_0$ – приведенное время запаздывания.

Численные решения локального нелинейного уравнения для параметра порядка η (19), которое представлялось системой трех нелинейных дифференциальных уравнений, показывают на наличие в широкой области значений управляющих параметров не только регулярных, но и хаотических решений (рис.2, рис.3), которыми на феноменологическом уровне и моделируются как гомо– так и гетерофазные флуктуации. В такой нелинейной термодинамической системе параметр порядка η “мечется” между двумя симметричными стационарными состояниями (фазами) $\eta_+ = \sqrt{-a^*}$, $\eta_- = -\sqrt{-a^*}$, оба из которых являются неустойчивыми (гетерогенный хаос). Показано, что для уравнения (19) фазовый объем сжимается

$$\frac{dV}{dt} = - \int_V \frac{\Gamma(X)}{\tau_r} dXdYdZ = - \frac{1}{\tau_r} (1 - \tau \cdot (X^2 + a^*)) V.$$

Переменный параметр $\gamma = \Gamma(t)/\tau_r$ является параметром диссипации. Последнее и означает, что элементарный фазовый объем такой диссипативной системы в условиях локального неравновесия сжимается экспоненциально во времени $dV/dt < 0$.

Каждое базовое уравнение соответствует различной нелинейности: катастрофам складки, сборки, ласточкину хвосту и т.д. Для иллюстрации выбрано базовое уравнение для катастрофы сборки, которое описывает фазовые переходы первого и второго рода.

Характеристики детерминированного хаоса. Описываемые системы в нелинейной динамике называются системами с *перемешиванием*. С течением времени (t_r) информация о начальных условиях в них полностью утрачивается. О перемешивании мы судим по показателям Ляпунова, точнее, по наибольшему из них.

Хаос в детерминированных системах подразумевает чувствительную зависимость от начальных условий. Это означает, что две траектории, близкие друг к другу в фазовом пространстве в некоторый начальный момент времени, экспоненциально расходятся за малое в среднем время. Если фазовое пространство ограничено, то рано или поздно разбежавшиеся траектории вернутся друг к другу. И так много раз.

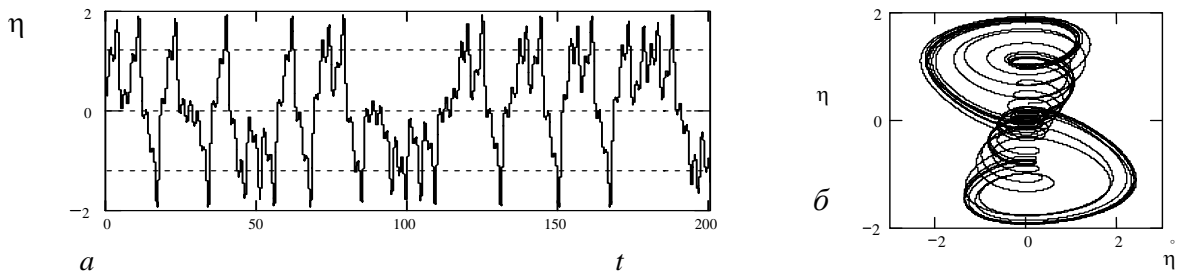


Рис. 2. Моделирование гомофазных и гетерофазных флуктуаций внутренней термодинамической силы (а), фазовый портрет (б). $a^* = -1.5$, $\omega = 2.6$, $\tau = 0.216$, $\eta(0) = 0.3$, $b_0^* = 1.8$. Фазовый портрет соответствует двум аттракторам (станному аттрактору).

Для таких систем можно вычислить показатели Ляпунова λ . Если в системе $\delta\eta_0$ – мера начального расстояния между двумя исходными точками для параметра порядка (переменной) η , то, спустя малое время, расстояние между траекториями $\eta(t)'$ и $\eta(t)''$, выходящими из этих точек, становится равным $\delta\eta(t) = \delta\eta_0 \exp(\lambda t)$. При этом расстояние между двумя расчетными соседними траекториями определяется величиной $\delta\eta(t) = |\eta' - \eta''|$. Для одномерных отображений энтропия Колмогорова K_0 , определяемая по Шеннону, и время забывания системой начальных условий t_r вводятся следующим образом: $S(t) = K_0 t$,

$$K_0 = dS / dt \geq 0; t_r = (1/K_0) \ln(\overline{\Delta\delta} / \mu_0).$$

Являясь по существу *производством энтропии*, K_0 характеризует меру экспоненциальной скорости разбегания траекторий термодинамической системы. Описываемые необратимые термодинамические процессы определяются временем необратимости t_r . Алгоритмы вычисления энтропии Колмогорова для конкретных задач физической химии приводятся в следующих главах. Такому анализу поддаются процессы в межфазном слое, в котором имеют место прямой и обратный ему нелинейные процессы – испарение и конденсация, прямая и обратная реакции для химических реакции; в некоторых биофизических процессах и др.

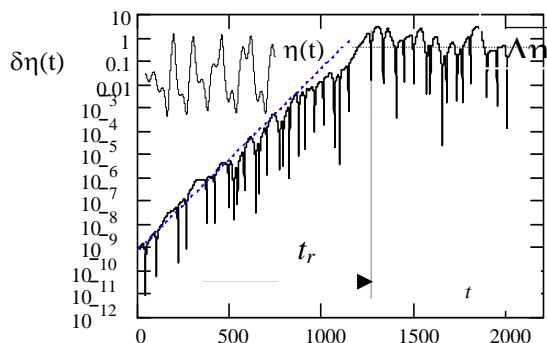


Рис.3. Эволюция “расстояния” между двумя расчетными траекториями уравнения (19) при заданных незначительно отличающихся начальных условиях $\delta\eta_0=10^{-9}$, $\lambda=0.018>0$.

При этом полученное уравнение (18) описывает неравновесные фазовые переходы I и II рода с хаотической динамикой параметра порядка, в том числе гомофазные и гетерофазные флуктуации параметра порядка и др. теплофизических параметров.

Рассмотрение же процессов в более общем виде, которое выполнено в данной диссертации, когда переменными являются термодинамические силы или потоки, является важной задачей для физической химии. При этом причинами нерегулярности является собственная нелинейная динамика термодинамической системы, а не влияние шумов и внешних возмущений. Системы, для которых $K_0 \rightarrow \infty$ являются классическими неравновесными системами с независимыми во времени флуктуациями. При $K_0 > 0$ каждые последующие флуктуации зависят от предыдущих, т.е. не являются случайными. При $K_0 = 0$ имеет место регулярный безфлуктуационный нелинейный режим. К числу исследованных хаотических свойств относятся также спектральные характеристики пульсаций, диаграммы бифуркаций, псевдофазовые портреты, функции распределения пульсаций и др.- всего девять свойств для каждой физико-химической задачи.

Пятая глава диссертации посвящена разработке варианта химической термодинамики межфазных слоев с детерминированным хаосом. Возникновение детерминированного хаоса в межфазных слоях “жидкость-пар” и при химических реакциях связано с последствием, которое обусловлено фазовой неоднородностью. Показано на основе разработанного подхода, что затухание флуктуаций происходит по релаксационному механизму Ландау-Халатникова, который обуславливает длительность ламинарных фаз, увеличивающуюся при приближении к критической точке. Важно, что при таком моделировании может быть достаточно подробно исследовано возникновение гетерофазных флуктуаций, их эволюция и исчезновение, которое в термодинамике называется “рассасыванием флуктуаций”. Обоснована возможность введения в анализ фазовых переходов, в том числе и с химическими реакциями, энтропии Колмогорова, связанной с потерей информации о начальных условиях и определяющей для межфазного слоя время жизни фазовой траектории.

В начале главы рассматривается получение базового уравнения состояния для тонкого бесконечно протяженного слоя жидкости и пара, малого, но конечного объёма. В теории Канна и Хилларда [18] плотность в области поверхности раздела в межфазном слое представлена непрерывной функцией координаты и механизм переноса массы является диффузионным. В межфазном слое выберем тонкий промежуточный слой гораздо меньшей толщины в котором уровень флуктуаций не превышает толщины этого слоя. Изменение плотности ρ промежуточного слоя может быть представлено в виде модельного однородного нелинейного уравнения без градиента

$$\frac{d\rho}{dt} = -|k_1|\rho + |k_2|\rho^2 - |k_3|\rho^3 + |k_4|\frac{P}{T},$$

где $|k_i|$ - некоторые параметры задачи ($i=1, \dots, 4$), постоянные для данной жидкости; P - давление, T - температура, считающиеся одинаковыми для всего промежуточного слоя. Здесь для базового уравнения используется полином третьей степени, так как в качестве равновесных решений уравнения имеет место три значения, что вполне достаточно для описания двух устойчивых состояний (жидкость и пар) и одного неустойчивого. Уравнение состояния далее приводится к канонической форме базового уравнения

$$\frac{d\eta}{dt} = -(\eta^3 + a^* \eta + b^*), \quad \frac{d\eta}{dt} = -\frac{\partial F^*}{\partial \eta}, \quad F^*(\eta, a^*, b^*) = \frac{1}{4} \eta^4 + \frac{1}{2} a^* \eta^2 + b^* \eta, \quad (20)$$

где $F^* = F / F^0 F^*$ - потенциальная функция катастрофы сборки, которая определяет свободную энергию слоя в приведенном виде; $\eta = \rho / \rho_c - \rho_0 / \rho_c$ - параметр порядка, характеризующий отклонение плотности от среднего значения $\rho_0 = (\rho_L + \rho_G) / 2$, где ρ_c - плотность в критической точке; константы a^* , b^* - функции температуры и давления. Управляющие параметры уравнения (20) равны

$$a^* = -3(\rho_0^{*2} - 1), \quad b^* = -\frac{P^*}{T^*} + 3\rho_0^* - 2\rho_0^{*3} = \frac{P_r^* - P^*}{T^*},$$

где $P_r^* = T^* (3\rho_0^* - 2\rho_0^{*3})$ - давление насыщения (давление на бинадали). Особенностью модели является то, что в ее трижды вырожденной особой (критической) точке $\eta = a^* = b^* = 0$, здесь $T^* = 1$, $P^* = 1$, $\rho^* = 1$; $\rho_0^* = 1$; ρ_c , T_c , P_c - параметры этой точки. При таком подходе ρ_c , T_c , P_c , t_0 - масштабные величины. Уравнение состояния примет вид:

$$P^* = P_r^* + T^* (\eta^3 + a^* \eta), \quad (21)$$

где P_r^* - давление на линии равновесия фаз. В состоянии равновесия фаз (на бинадали) $b^* = 0$. Показывается, что F совпадает с термодинамическим потенциалом Ландау при стремлении температуры к критической точке $T^* \rightarrow 1$. В классической теории параметр порядка определяется как отклонение переменной от ее значения в критической точке $\eta_\varepsilon = \rho - \rho_c$. Г.Хакен определял в общем случае параметр порядка как отклонение переменной от ее среднего значения. Применительно к системе жидкость-пар при приближении к критической точке эти указанные параметры порядка становятся равными, т.к. $T^* \rightarrow 1$, то $\rho_0 \rightarrow \rho_c$.

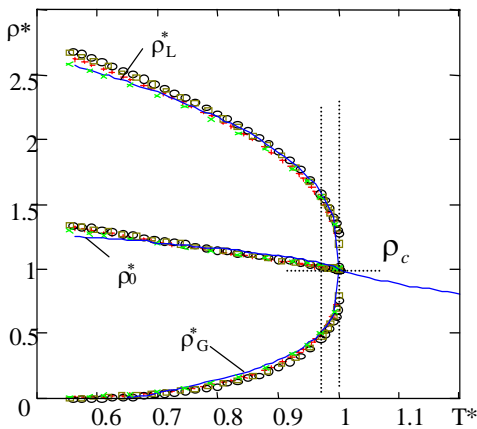


Рис. 4. Сравнение модельных кривых (сплошные кривые) для плотностей жидкости ρ_L^* , пара ρ_G^* и средней плотности парожидкостной системы ρ_0^* с экспериментальными данными для инертных газов: аргона (+), неона (o), криптона (□) и ксенона (x).

В диссертации рассматривается в потенциале параметр порядка $\eta = \rho^* - \rho_0^*$, т.е. отклонение плотности $\rho^* = \rho / \rho_c$ от ρ_0^* (Рис. 4.). При приближении к критической точке среднее значение плотности $\rho_0^* \rightarrow \rho_c / \rho_c = 1$. Тогда безразмерный канонический потенциал, имеющий симметричную форму, вблизи критической точки переходит в потенциал Ландау F_ε при $b^* = 0$:

$$F^* = \frac{1}{4} \eta^4 + \frac{1}{2} a^* \eta^2 \Big|_{\rho_0^* \rightarrow 1} = \frac{1}{4\rho_c^4} (\rho - \rho_c)^4 + \frac{f(T)}{\rho_c^2} (\rho - \rho_c)^2, \quad \text{или } F_\varepsilon = B\eta_\varepsilon^4 + A\eta_\varepsilon^2,$$

и с точностью до постоянной совпадает с потенциалом Ландау. Единственное отличие – потенциал F^* справедлив в широкой области T^* и не является разложением функции в ряд как в области фазовых переходов как I так и II рода. При этом каноническое уравнение переходит в уравнение Ландау-Халатникова:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{dF^*}{d\eta} \rightarrow \frac{d\eta_x}{dt} = -\gamma(g\eta^3 + g_1\eta).$$

Заход в метастабильную область ($b^* = \delta b^* \neq 0$) в такой модели связан с перегревом δT^* жидкости (переохлаждением пара). При этом сепаратриса катастрофы сборки является существенным бифуркационным множеством, состоящим из двух линий складок. В первом приближении (при малых перегревах) будем полагать линейную зависимость $b_s^*(T^*) \approx C_1 + C_2 T^*$, $b_s^*(T^*=1)=0$, где C_1 и C_2 некоторые константы, которые следует найти. Поскольку $C_1 = -C_2$, то $b_s^*(T^*) = C_1(1 - T^*)$. Это приближение справедливо не только на бинодали, но также и во всей метастабильной области. Заход в метастабильную область подвержен действию наследственных свойств катастрофы сборки – сепаратрисы, для которой $(-a^*/3)^3 = (b_s^*/2)^2$, тогда ограничиваясь первым членом разложения имеем:

$$b_s^* = \pm 2(-a^*/3)^{3/2} \cong \pm 2(1 - T^*), \text{ тогда } a^* = -3(\rho_0^{*2} - 1) = -3(1 - T^*)^{2/3}.$$

Здесь знак “+” соответствует перегреву жидкости, знак “-” переохлаждению пара. Константа $C_1=2$ определена из канонического условия на сепаратрисе. В результате получено для малых но конечных перегревов:

$$\delta b^* = \pm 2\delta T^*, \rho_0^*(T^*) = \sqrt{1 + (1 - T^*)^{2/3}}.$$

При этом разность плотностей жидкости и пара в приведенном виде и в широком диапазоне изменения T^* может быть выражена через приведенную температуру T^*

$$\rho_L^* - \rho_G^* = 2\sqrt{-a^*} = 2\sqrt{3}(1 - T^*)^{1/3}. \quad (22)$$

Следует отметить хорошее качественное и количественное соответствие равновесных решений по модели с экспериментальными данными (Рис.4, рис. 5) в широком диапазоне изменения температуры, включая окрестность критической точки.

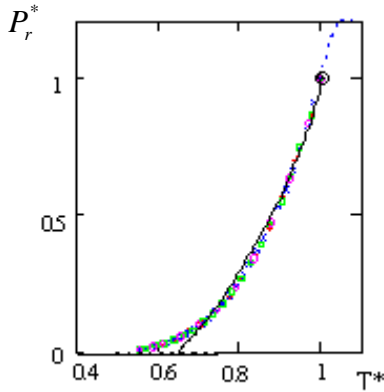


Рис. 5. Сравнение модельной кривой (сплошная кривая) для давления P_r^* на линии равновесия фаз (бинодали) с экспериментальными данными для инертных газов.

Парожидкостный слой обладает сложной структурой и предполагается что для него характерен эффект последствия. С учетом (17), (18) получаем

$$(1 - \tau(3\eta^2 + a)) \frac{\partial \eta}{\partial t} = -(\eta^3 + a^* \eta + b^*), \quad (23)$$

где τ - время последствия, или -

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{\eta^3 + a^* \eta}{1 - \tau(3\eta^2 + a^*)}. \quad (24)$$

При $\tau/\Delta t \ll 1$ (24) переходит в базовое динамическое уравнение (19). Путем интегрирования (24) на конечном временном промежутке в предположении, что $\Gamma(t)$ является кусочно-постоянной функцией, для межфазного слоя найдено базовое двумерное отображение, которое преобразуется к отображению при времени $h=1$:

$$\eta_{k+1} = \eta_k - h \frac{\eta_k^3 + a^* \eta_k + b^*}{1 - \tau(3\eta_k^2 + a^*)}. \quad (25)$$

В структуре последнего можно выделить физически значимые характеристики - кусочно-постоянный декремент затухания Γ_k и давление P_k^* :

$$\Gamma_k = 1 - \tau(3\eta_k^2 + a^*), \quad P_k^* = P_r^* + T^*(\eta_k^3 + a^*\eta_k). \quad (26)$$

Уравнение (25) для катастрофы типа сборки после представления его в конечных разностях решалось численными методами при различных значениях управляющих параметров.

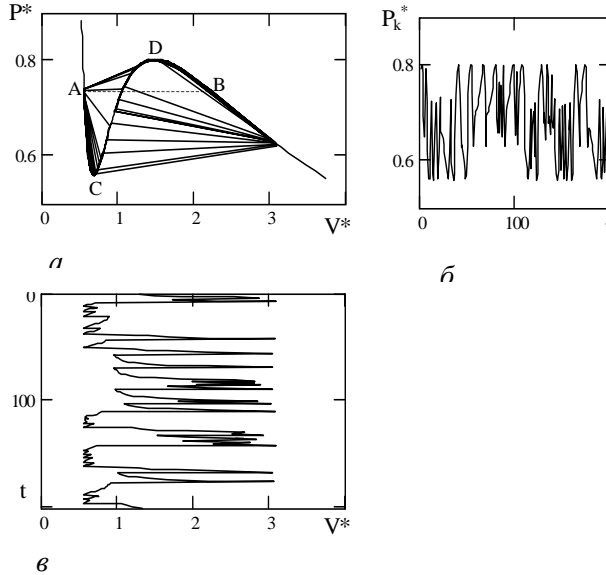


Рис.6. Хаотическая динамика давления и объема в нелинейной задаче испарения и конденсации в межфазном слое Расчет по отображению (25). (а)– изотерма, соответствующая равновесному состоянию с нанесенными хаотическими пульсациями P^* и V^* ; (б), (в) - зависимостями давления и объема от времени; B, C - точки спинодали. $T_0=1$, $b^*=0$, $\tau=0.93$, $T^*=0.9478987$, $\eta_0=-0.2$.

Отображение (25) в широком диапазоне значений параметров дает гомо- и гетерофазный хаос (Рис. 6 и рис. 7). Отображение (25), а также

сплайны (26) содержат четыре управляющих параметра: h_0 , a^* , b^* , τ . Находился спектр мощности хаотических пульсаций давления в рамках интегрального преобразования Фурье. Хаотическая динамика представлена широкой полосой на низких частотах, где имеет место расходимость, близкая к $S(\omega^*) \sim 1/\omega^{*1.7}$. Верхняя область частот в модели ограничена значением $\omega^* \sim (2h_0)^{-1} = 1/2$. Установлено, что с увеличением температуры $T^* \rightarrow 1$ спектр приближается к квадратичному $S(\omega^*) \sim 1/\omega^{*2}$. При приближении к критической точке временная длительность пульсаций существенно увеличивается (Рис. 7.).

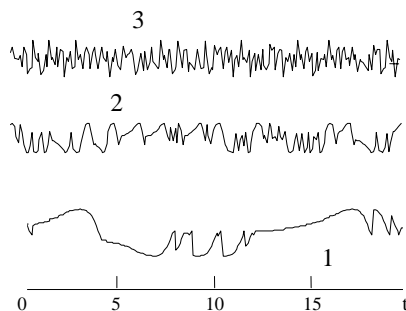


Рис. 7. “Гигантские” флуктуации. Результат компьютерного моделирования возникновения флуктуаций давления большой длительности вблизи критической точки. (кривая 1, $T^*=0.9942994$), эта кривая сравнивается качественно с кривой 2 ($T^*=0.9346414$) и кривой 3 ($T^*=0.7291529$); $T_0=1$. Расчет по (25), (26).

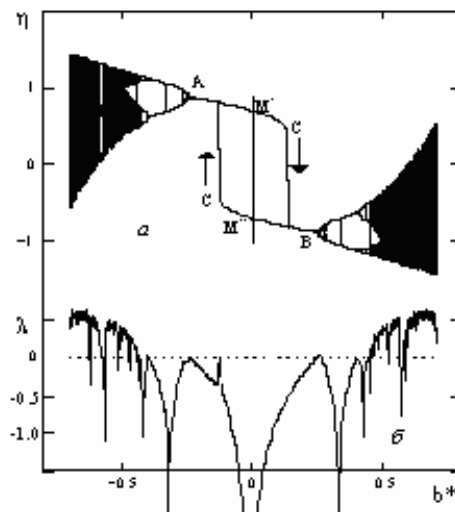
Такая модель соответствует гомогенному зародышеобразованию, т.е. она связана с флуктуациями давления и плотности при тепловом движении коллектива взаимодействующих частиц жидкости. Как известно, чисто гомогенное зародышеобразование может наблюдаться лишь в однородных системах, не подверженных и не содержащих каких-либо посторонних включений.

Подбирая параметр b^* в отображении (25), можно получить численными методами бифуркационную диаграмму характеризующую разрушение метастабильных состояний и переход от одной фазы к другой при перегревах. Линия равновесия для межфазного слоя описывается на рис. 8 вертикальной прямой M^*M^* при $b^*=0$; характерно, что заход в метастабильную область для каждой из фаз тем значительнее, чем большие значения по абсо-

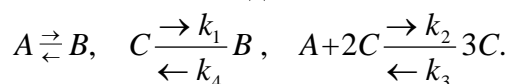
лутной величине имеют начальные условия для η , например, при $\eta_0 = \pm 0.2$ возникает ярко выраженный гистерезис, когда точка C сдвигается вправо относительно M' , а точка C – влево относительно M' . Глубокий заход в область метастабильных состояний заканчивается взрывным фазовым переходом, что хорошо фиксируется при решении динамической задачи численными методами.

Отрицательные значения показателя Ляпунова (Рис.8) указывают на регулярный характер изменения параметра порядка, значения $\lambda > 0$ говорят о детерминированном хаосе. На них также фиксируются окна детерминированного поведения, в которых показатель Ляпунова отрицателен.

Рис. 8. Бифуркационная диаграмма для вырожденных межфазных слоев (а) и показателя Ляпунова в области двухфазного состояния (б). $M'C$ – метастабильное состояние фазы A ; BM'' – метастабильное состояние фазы B ($a^* = -0.6$, $\tau = 0.03$, $\eta(0) = \pm 0.2$, $T_0 = 1$). В точках C происходит скачкообразное изменение плотности C^* (взрывной фазовый переход). На диаграмме проявляются гистерезисные явления. Чем больше задано начальное значение переменной, тем шире петля гистерезиса.



Во второй половине пятой главе моделировалось базовое уравнение для описания химических реакций в тонком слое для концентрации промежуточного вещества с учетом промежуточного слоя и наличия флуктуаций. Разработанная базовая модель описывает реакцию превращения вещества A в вещество B в некотором тонком межфазном слое через промежуточный продукт C , катализирующий собственное образование. Система открыта в смысле взаимодействия с бесконечными резервуарами A и B , в результате чего концентрации этих веществ постоянны. Полная реакция и ее схема имеют вид:



Если толщина межфазного слоя, как и в первой задаче этой главы, существенно превышает радиус действия межмолекулярного взаимодействия, то можно использовать континуальный подход, при котором вещество рассматривается как сплошная среда. В результате как и в предыдущей задаче для промежуточного слоя с одинаковым уровнем флуктуаций межфазного слоя Канна и Хиларда изменение концентрации C во времени можно описать кинетическим уравнением без градиентного члена:

$$\frac{dC}{dt} = -|k_1|C + |k_2|AC^2 - |k_3|C^3 + |k_4|B, \quad (27)$$

предполагая для этого уравнения существование трижды вырожденной (критической) точки. Переходя к новой переменной $\eta = C^* - C_0^*$, где $C^* = C/C_c$ и C_0^* – некоторые приведенные концентрации, и управляющим параметрам a^* , b^* , уравнение (27) приводится к каноническому виду катастрофы сборки:

$$\frac{d\eta}{dt} = -\frac{dF^*}{d\eta}, \quad F^*(\eta, a^*, b^*) = \frac{1}{4}\eta^4 + \frac{1}{2}a^*\eta^2 + b^*\eta, \quad t \equiv t/t_0, \quad (28)$$

$$a^* = -3(C_0^{*2} - 1); \quad b^* = -B^* + 3C_0^* - 2C_0^{*3}.$$

При изменении концентраций δA^* , δB^* возникают метастабильные состояния, что приводит к деформации потенциала (рис. 9, кривая 2). В критической точке имеем $B_c = \phi P_c/T_c$, $T^* = 1$, $C_0^* = 1$, $\phi = B_c T_c / P_c$. Отсюда следует, что $B^* = P^*/T^*$, $P^* = P/P_c$ – приведенное к критическому давление; в результате имеем для управляющих параметров явную зависимость их от темпе-

ратуры и давления: $a^* = -3(1-T^*)^n$; $b^* = -P^*/T^* + 3C_0^* - 2C_0^{*3}$; $C_0^* = \sqrt[2]{1+(1-T^*)^n}$; тогда на бинодали концентрация и T^* связаны соотношениями:

$$C_A^*(T^*, n) = \sqrt{1+(1-T^*)^n} + \sqrt{3(1-T^*)^n}; \quad C_B^*(T^*, n) = \sqrt{1+(1-T^*)^n} - \sqrt{3(1-T^*)^n};$$

здесь показатель n относится к одной группе термодинамически подобных веществ. С ростом температуры бинодаль заканчивается критической точкой $T^*=1$ (рис.10).

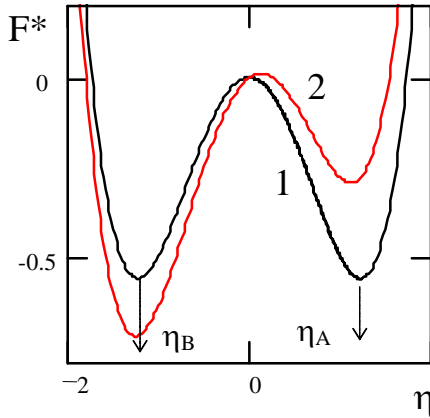


Рис. 9. Потенциальная функция для состояния равновесия (кривая 1, $a^*=-1.5$, $b^*=0$) и ее деформация (кривая 2, $\delta a^*=0.08$; $\delta b^*=0.18$), связанная с возникновением метастабильных состояний при изменении концентраций δA^* , δB^* .

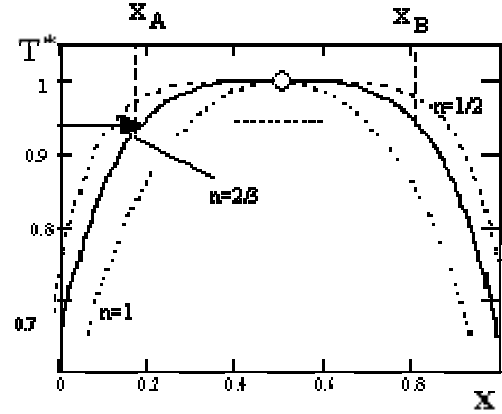


Рис.10. Бинодаль для трех групп термодинамически подобных веществ ($n=1/2, 2/3, 1$). Приведены в качестве примеров кривые бинодалей $x=x(T^*)$ для различных n .

Из рис.11, на котором представлены средние во времени значения параметра порядка (концентрации) по эффективной толщине межфазного слоя, следует, что в центре слоя флуктуации в концентрациях одной фазы могут достигать значений концентраций другой фазы и наоборот.

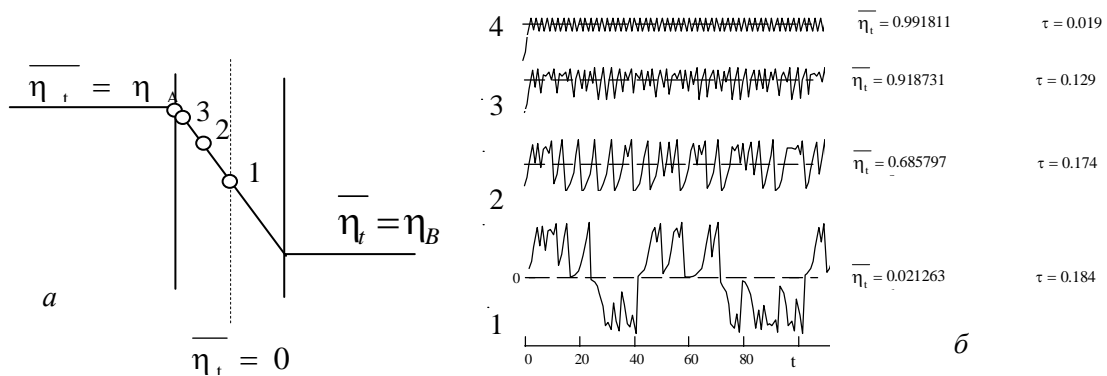


Рис. 11. Изменение концентрации в межфазном слое при химической реакции $L \rightleftharpoons G$ в условиях хаотической динамики: (а) – условная разделяющая поверхность двух фаз, на которой $\overline{\eta_t} = 0$; (б) – хаотическая динамика параметра порядка в промежуточных слоях, описываемых уравнением (25), указанных на (а); для этих точек указаны также средние значения параметра порядка во времени $\overline{\eta_t}$ и время τ , при которых производился расчет; ℓ^* – толщина слоя ($a^*=-1.0639038$, $T_0=1$, $\eta(0)=0.2$, $\eta_A=1.0314571$, $\eta_B=-1.0314571$).

Рисунок дает наглядное представление о хаотической динамике параметра по толщине межфазного слоя и возможности усреднения пульсаций в случае их взаимной независимости с определением средних значений по различным сечениям.

Можно выдвинуть предположение, что концентрационные флуктуации в слое являются отражением появления в слое кластеров, которые при определенных условиях могут коалесцировать с образованием зародышей, что и приводит к такой хаотической динамике концентрации. Таким образом, возможная причина появления хаоса – конкурентная борьба между увеличением пересыщения за счет химической реакции и уменьшением пересыщения за счет образования кластеров. Особенно важным является предельный переход к критической точке, так как интенсивность и величина флуктуаций существенно возрастает и приближается по пространственному размеру к размеру сосуда.

Несмотря на хаотическую динамику для межфазного слоя при малых флуктуациях можно ввести понятие градиента концентрации промежуточного продукта химических реакций: $\nabla C^* \equiv 2(C^* - C_0^*) / \ell^* \sim \bar{\eta}_t / \ell^*$, здесь ℓ^* – приведенная толщина межфазного слоя, которую в дальнейшем требуется определить. При приближении к критической точке $\eta \rightarrow 0$, $\ell^* \rightarrow \infty$, то $\nabla \tilde{N}^* \rightarrow 0$. Большие флуктуации, соизмеримые с толщиной межфазного слоя, нарушают диффузионные режимы в процессах испарения и конденсации.

В результате на основе базовых нелинейных уравнений получено термодинамическое однородное нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка во времени для параметра порядка (по плотности и концентрациям), которые также дают хаотические решения.

С этой точки зрения неравновесный процесс протекания химических реакций при высоких температурах можно отождествить с динамическим хаосом, который, как это видно из приведенного анализа, возникает в рассматриваемом модельном уравнении. Теоретически полученный результат верно отражает наблюдаемую в экспериментах хаотическую динамику параметра порядка в условиях пересыщения, возникающему за счет химической реакции. Как известно, какой-либо количественной теории таких химических реакций в настоящее время не существует.

В начале **шестой главы** диссертации проводится обобщение уравнений гидродинамики для быстро протекающих процессов в растворах. При больших числах Рейнольдса периоды мелкомасштабных турбулентных пульсаций жидкости или газа становятся сравнимы по порядку величины со временем релаксации механических напряжений τ_r в этих средах. В диссертации для этих сред строятся уравнения гидродинамики, которые учитывают вязкоупругие свойства растворов на временах, сопоставимых со временем релаксации напряжений, а в случае стационарных или медленно изменяющихся со временем процессов переходят в классические уравнения движения ньютоновских жидкостей. В частности, для них получены обобщенные уравнения Навье-Стокса, Рейнольдса, а также уравнения для пульсационных составляющих гидродинамических величин.

При таком подходе получены уравнения движения растворов и уравнения для пульсационной скорости. Они следуют из обобщенного уравнения Навье-Стокса и уравнения Максвелла $\tau_r \partial \sigma_{ik} / \partial t + \sigma_{ik} = 2\eta \dot{\epsilon}_{ik}$, $\dot{\epsilon}_{ik} = (\partial \vartheta_i / \partial x_k + \partial \vartheta_k / \partial x_i) / 2$. Такое “объединение”, например, в случае несжимаемой жидкости приводит к уравнениям движения второго порядка

$$\hat{T} \left(\frac{\partial \bar{\vartheta}_i}{\partial t} + \bar{\vartheta}_k \frac{\partial \bar{\vartheta}_i}{\partial x_k} \right) = -\hat{T} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_k} \overline{\vartheta'_i \vartheta'_k} \right) + \nu \frac{\partial^2 \bar{\vartheta}_i}{\partial x_k^2}, \quad \hat{T} = 1 + \tau_r \frac{\partial}{\partial t}, \quad (29)$$

и к линеаризованному уравнению пульсационной скорости второго порядка

$$\hat{T} \left(\frac{\partial \vartheta'_i}{\partial t} + \bar{\vartheta}_k \frac{\partial \vartheta'_i}{\partial x_k} + \vartheta'_k \frac{\partial \bar{\vartheta}_i}{\partial x_k} \right) = -\hat{T} \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial p'}{\partial x_i} \right) + \nu \frac{\partial^2 \vartheta'_i}{\partial x_k^2}, \quad T_{ik} = -\rho \overline{\vartheta'_i \vartheta'_k}. \quad (30)$$

При $\tau_r / \Delta t \ll 1$ ($\hat{T} = 1$) уравнения переходят в уравнения Навье-Стокса и Рейнольдса.

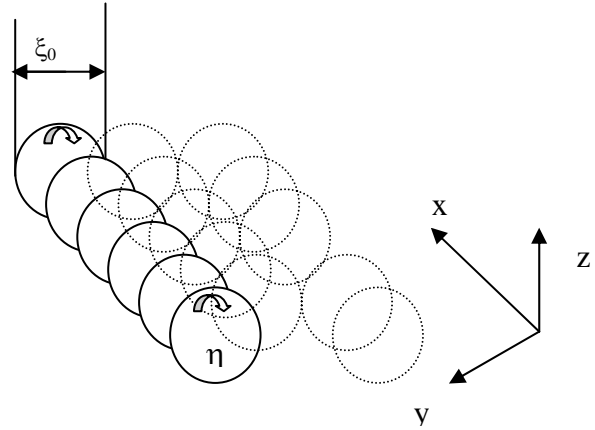
При исследовании гидродинамической устойчивости обычно используют уравнение (29) при $\bar{T} = 1$. Решение систем уравнений (29) или (30) представляет значительные трудности. Поэтому нужны упрощения, которые, несмотря на то, что делают задачи скорее качественными, чем количественными, тем не менее, какие-то физические свойства решений отражают.

Развитая турбулентность. Качественное представление уравнений движения для локально –неравновесных процессов переноса импульса. Если возникновение турбулентности характеризует переход от порядка к хаосу, то в развитом турбулентном потоке при числах Рейнольдса $Re \gg Re_c$ имеет место рождение порядка из хаоса, что связано с образованием вихрей. Нас будет интересовать инерционный интервал. Согласно существующим представлениям подобные самоорганизующиеся диссипативные структуры появляются в результате стабилизации пространственно- неоднородных неустойчивостей в открытой нелинейной системе за счет возникновения когерентности, сопровождающий процесс бифуркации. О необходимости учета самоорганизации при турбулентном течении жидкости говорится в [20]. Упрощение модели заключается, если следовать [19], в задании градиента пульсационной скорости в вихре инерционного интервала в виде

$$\frac{\partial \vartheta'}{\partial x} \cong a \vartheta' + b \vartheta'^2, \quad (31)$$

что представляет собой разложение в ряд.

Рис. 12. Модель диссипативной структуры, состоящей из периодически расположенных вихрей, имеющих размер ξ_0 , и мгновенные пульсации скорости $\eta = \vartheta'_i - \bar{\vartheta}$ в вихре.



Интервалу энергии соответствует значение пространственной координаты ξ_c ($\xi^* = 1$), а инерционному интервалу – значение $\xi = \xi_0$, $\eta = \eta_0$. На границе симметричных вихрей предполагается выполнение согласно (31) следующих периодически повторяющихся граничных условий, представленных в канонической форме:

$$\left. \frac{d\eta}{dx_i} \right|_{x_i = \xi_0} = J(\eta^2 + a^*) \Big|_{\eta = \eta_0} = 0; \quad \eta|_{x_i = \xi_0} = \eta_0 = \pm \sqrt{-a^*}. \quad (32)$$

В результате сделанных предположений было получено одномерное НДУ второго порядка в приведенном виде для изотропных турбулентных пульсаций скорости в инерционном интервале вязкоупругой жидкости с запаздыванием:

$$\tau_r \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} + \Gamma(\eta) \frac{\partial \eta}{\partial t} = \psi(t) \left(\frac{\rho^{*/}}{1 + \rho^{*/}} \right) \nabla P_0^* \sin \omega^* t - B(\eta^3 + a^* \eta), \quad (33)$$

$$\Gamma(\eta) = 1 - \delta\tau \cdot B(3\eta^2 + a^*), \quad \delta\tau = \tau - \tau_r, \quad B = \sqrt{A^2 / (2H - (2/3)C^2)}, \quad Re \geq Re_c,$$

$$\psi(t) = -\tau\tau_r\omega^{*2} - 1 + (\tau - \tau_r)\omega^* \cdot \text{ctg}(\omega^* t), \quad \partial\eta / \partial x^* = J(\eta^2 + a^*), \quad J = \left(3 / (6H - 2C^2) \right)^{-1/2},$$

$$\rho^{*/} = (Re^* / (Re^* + (G+1)\eta))^{C/(G+1)} - 1, \quad Re^* = Re / Re_c = \bar{V}_x / V_c, \quad a^* = -\beta^{1/2}(Re^{*2} - 1), \quad \beta = \sqrt{\bar{V}_x'^2 / \bar{V}_x}.$$

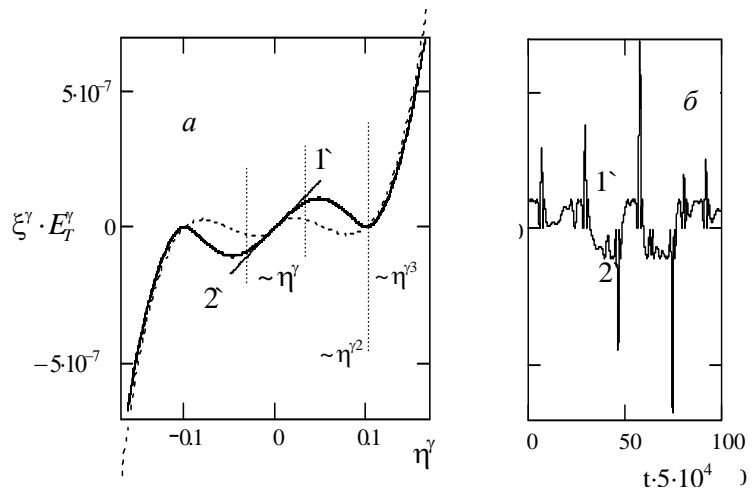
Здесь $t \equiv t/t_0$, $\tau \equiv \tau/t_0$, $\tau_r \equiv \tau_r/t_0$ – приведенные время, время запаздывания и время релаксации внутренних напряжений; $t_0 = 2 \cdot 10^{-5} c$. – характерный масштаб времени ($t_0 \sim t$); $\eta = (\bar{V}_x' / V_c)$ – приведенная величина x -ой компоненты пульсаций скорости; V_c – критическая скорость

перехода к турбулентности; β – степень турбулентности; $\rho^{*'} = \rho' / \rho_0$ – приведенное значение пульсаций плотности; ρ_0 – осредненная плотность жидкости; $\nabla P_0^* = \nabla P_0 / \rho_0 V_c^2$ – приведенная амплитуда возмущений осредненного градиента давления; $\omega^* = \omega t_0$ – приведенная частота образования и распада вихрей; $Re_c = \xi_c V_c / \nu$ – критическое число Рейнольдса; $Re = \xi_c \bar{V}_x / \nu$ – число Рейнольдса; ξ_c – характерный пространственный масштаб задачи; \bar{V}_x – осредненная скорость основного течения; ν – кинематическая вязкость.

Области высокой диссипации ($\xi^\gamma \ll \xi_0^\gamma$, $\eta^\gamma \ll \eta_0^\gamma$, где ξ_0^γ и η_0^γ – пространственные и скоростные масштабы пульсаций в диссипативном интервале) соответствует закон $\xi^\gamma \cdot E_T^\gamma \sim \eta^\gamma$; инерционному интервалу ($\eta^\gamma \ll \eta_0^\gamma \ll 1$, $\xi^\gamma \ll \xi_0^\gamma \ll 1$) закон $\xi^\gamma \cdot E_T^\gamma \sim \eta^{\gamma^3}$.

Рис. 13. Зависимость

$\xi^\gamma \cdot E_T^\gamma$ от пульсационной скорости η^γ (а), непрерывная линия – расчет по (4.17) (для параметров рис.4.2а) и (4.21), прерывистая линия соответствует интерполяционным формулам (11). Непрерывная линия получена в динамическом режиме при пульсациях скорости $\eta^\gamma(t)$ и пульсациях $\xi^\gamma(t) \cdot E_T^\gamma(t)$. (б) – пульсации $\xi^\gamma \cdot E_T^\gamma$ от времени t .



Функция $\xi^\gamma \cdot E_T^\gamma$ является нечетной и для нее были подобраны интерполяционные формулы (при $A=C=G=3$, $E=2$) $\xi^\gamma \cdot E_T^\gamma = A_1 \eta^\gamma \mp C_1 \eta^{\gamma^2} + D_1 \eta^{\gamma^3}$, $\eta^\gamma > 0$, $\eta^\gamma < 0$, которые при $A_1 = \sqrt{3} / R_c$, $C_1 = 1 \cdot 10^{-4}$, $D_1 = 6.536 \cdot 10^{-4}$ дают кривую, изображенную на рис.13а прерывистой линией. При этом теория подобия Колмогорова–Обухова для этого интервала также дает линейную зависимость: $\eta^\gamma \sim \alpha \xi^\gamma$ ($\alpha = \eta^\gamma / \xi^\gamma$). В интервале $\eta^\gamma \geq \eta_0^\gamma$, $\xi^\gamma \geq \xi_0^\gamma$, (где ξ_0^γ и η_0^γ – пространственные и скоростные масштабы пульсаций в инерционном интервале) аппроксимация выражения (4.24) интерполяционными формулами показала справедливость соотношения $\xi^\gamma \cdot E_T^\gamma \sim (\sqrt{3} Re^{*2} / R_c) \eta^{\gamma^3}$, что полностью соответствует закону Колмогорова–Обухова «одной трети». Напомним, что в теории Колмогорова–Обухова все соотношения были получены в рамках размерности (подобия) без численных коэффициентов.

Получены также приведенные выражения для масштаба пространственных пульсаций $\xi^* = \xi / \xi_c$ (ξ – масштаб пространственных пульсаций) (7); пульсаций температуры $T^{*'} = T' / T_0$ (T' – пульсации температуры); пульсаций величины скорости турбулентной диссипации энергии в единице массы $E_T^* = \xi_c E_T / V_c^3$; диагональных ($\sigma_{11}^{*'}$) и недиагональных ($\sigma_{12}^{*'}$) компонент тензора внутренних напряжений, а также выражение для корреляционной функции поперечных пульсаций скорости B_{nn} в развитом турбулентном потоке; получена взаимосвязь пространственной пульсационной составляющей ξ^* со скоростной: $\xi^* = \xi_0^* \cdot \ln \left(\frac{\sqrt{|a^*|} - \eta}{\sqrt{|a^*|} + \eta} \right)$.

Выражение для турбулентных пульсаций температуры имеет вид $T^{*'} \cong \sqrt{\phi^* \xi^* / \eta}$. По численным решениям НДУ (33) строился нормированный спектр мощности пульсаций скорости (рис. 14а) в зависимости от приведенного волнового числа $k^* = k / k_l$ (k_l – волновое число Колмогорова), который сравнивался с экспериментальным спектром Чепмена (рис. 14). Следует отметить их удовлетворительное соответствие. В области $k > k_l$, что находится за пределами

чувствительности газоразрядных анемометров с тлеющим разрядом ($\omega \sim 10^5$), теоретический спектр предсказывает изменение спектральной плотности по закону $\sim 1/k^{*2}$. При меньших волновых числах наблюдается полное соответствие теории и эксперимента, как по волновым числам, так и по величинам спектральной плотности. Таким образом, теоретическая модель дает не только закон Колмогорова-Обухова “5/3” в инерционном интервале, но и резкий спад спектра в области больших волновых чисел (в диссипативном интервале), который также соответствует эксперименту. В такой модели частота внешней силы $\omega \sim 10^2 - 10^3 \text{ с}^{-1}$, что соответствует значениям периодов крупномасштабных пульсаций $\theta \sim 10^{-2} \div 10^{-3} \text{ с}$ и удовлетворяет условию возникновения турбулентности.

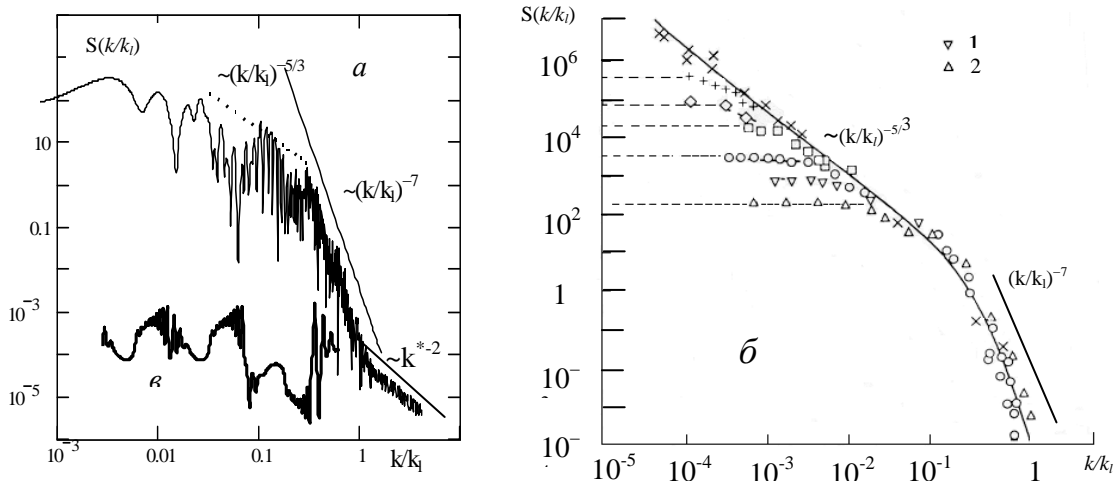


Рис. 14. Сравнение результатов численного моделирования с экспериментом: а) нормированный теоретический спектр, расчет по (5.17) для значения параметров рис. 4.2а; б) экспериментальный спектр по данным, обобщенным Чепменом (1 – турбулентность за сеткой, 2 – пограничный слой), k_l – волновое число Колмогорова; в) решение уравнения (33) – образец сигнала, для которого строился спектр.

Для развитой турбулентности описаны также другие свойства растворов, которые приведены в диссертации и статьях автора.

Бифуркационные диаграммы для коэффициентов сопротивления. При течении растворов в трубе при больших числах Рейнольдса предполагался кубический закон сопротивления по средней скорости течения V :

$$\frac{\partial V}{\partial t^*} \cong -\left(V^3 - \frac{|\alpha_1|}{|\alpha_2|}V^2 + \frac{1}{B_0|\alpha_2|}V - \frac{f_\delta}{|\alpha_2|}\right), \quad t^* = t|\alpha_2|/m \quad (34)$$

Нормировка констант определялась по сопротивлению до критической точки перехода к турбулентности и включая ее. Качественное уравнение (34) приводится к модельному нестационарному уравнению с релаксацией

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} + \tau_r \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} = -(\eta^3 + a^* \eta + b^*), \quad \eta = V^* - V_k^*; \quad (35)$$

$$a^* = -3(V_k^{*2} - 1), \quad b^* = -2\sqrt{(V_k^{*2} - 1)^3}; \quad V_k^* = \frac{1}{4R^*} \left(\sqrt{1 + 24R^{*2}} - 1 \right).$$

Стационарные решения соответствуют трем корням, каждое из них имеет свою сепаратрису. Все параметры являются аналитическими функциями приведенного числа Рейнольдса, R_c – критическое число Рейнольдса. Коэффициент сопротивления $\lambda_T^* = \lambda_T / \lambda_c$ и λ_l^* в стационарной модели при $\alpha = (V_k^* / V_-^*)^2$ и $\beta = 2\sqrt{(V_k^{*2} - 1)^3} / V_k^{*2}$ представлены выражениями:

$$\lambda_T^* = \frac{\alpha}{R^*} + \beta; \quad \lambda_l^* = \frac{1}{R^*} \pm \frac{2\sqrt{(V_k^{*2} - 1)^3}}{V_k^{*2}}, \quad V_-^* = V_k^* - \sqrt{3(V_k^{*2} - 1)}/2, \quad (36)$$

λ_l^* - значение коэффициента сопротивления в области ламинизированного течения, которое является неустойчивым для слаборабавленных растворов и устойчивым для концентрированных. Нормировка означает, что в критической точке известны R_c и λ_c , при других числах Рейнольдса коэффициенты сопротивления вычисляются. В результате малых возмущений имеет место фазовый переход к кривой λ_T^* (рис.15). Именно этой кривой соответствуют экспериментальные данные. Для гладкого цилиндрического канала ($\eta=0$) при $R < 2000$ любое возмущение, создаваемое на входе, быстро затухает; в диапазоне $2000 < R < 2700$ достаточно интенсивные возмущения не затухают, а переносятся вниз по потоку в виде изолированных завихрений; при $R > 2700$ происходит быстрый переход к развитой турбулентности.

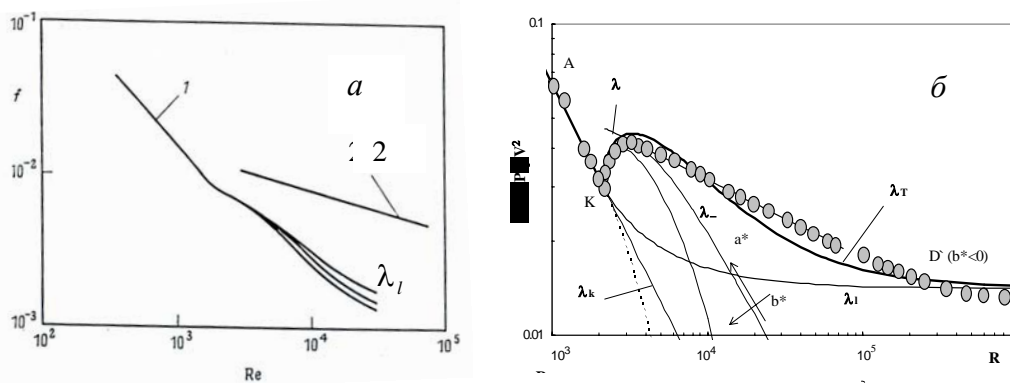


Рис.15. Экспериментальные значения (а) коэффициентов сопротивления для течений в гладких трубах концентрированных (кривая 1) и неконцентрированных растворов (кривая 2). Бифуркационные диаграммы (б) для коэффициентов сопротивления λ_k, λ_- , каждое из которых имеет сепаратрису из двух линий. Сравнение с полуэмпирической теорией Блазиуса: расчет по формуле Блазиуса $\lambda = 0.316/R^{1/4}$; λ_T - расчет по формуле (36), λ_l - расчет по формуле (36). Для высококонцентрированных растворов – кривая λ_l .

Особое внимание было уделено рассмотрению бифуркационных диаграмм для труб с песочной шероховатостью. Для своих исследований Никурадзе использовал круглые трубы, внутренние стенки которых были оклеены насколько возможно плотнее песком с зернами определенного размера. Путем выбора различных диаметров трубы и различных размеров зерен песка относительная шероховатость $k/2r_0$ варьировалась в пределах от 1/507 до 1/15.

Для песочной шероховатости нами получена теоретическая бифуркационная диаграмма для стационарных решений (Рис. 16 а), которую следует сравнить с экспериментальными результатами Никурадзе (Рис.16 б). Она показывает влияние стационарного параметра порядка η_{Tst} на коэффициент сопротивления цилиндрического канала в интервале значений $0.6 \leq \eta_{Tst} < \sqrt{3}/2$: кривая (1) соответствует закону сопротивления при ламинарном течении; кривая (2) - закону сопротивления при турбулентном течении в гладкой трубе; кривые (λ_{fl}) и (λ_{fl}^*) - расчет по формулам

$$\lambda_{fl}^* = \frac{1}{R^*} \left(\frac{V_k^*}{V_-^*} \right)^2 - \frac{\eta_T^3 + a^* \eta_T}{V_-^{*2}}; \quad \lambda_{fl}^* = \frac{1}{R^*} - \frac{\eta_T^3 + a^* \eta_T}{V_-^{*2}}. \quad (36)$$

Таким образом, можно указать числа Рейнольдса для каждой шероховатости, которые являются следующими точками бифуркации (Рис.16).

В диссертации определялись также коэффициенты сопротивления свободно вращающегося диска и диска в кожухе при турбулентном режиме течения, а также для плохо обтекаемых тел и в кольцевых каналах. Наиболее интересно выглядят бифуркационные диаграммы для коэффициентов сопротивления сферической частицы в широком диапазоне чисел Рейнольдса (Рис.17).

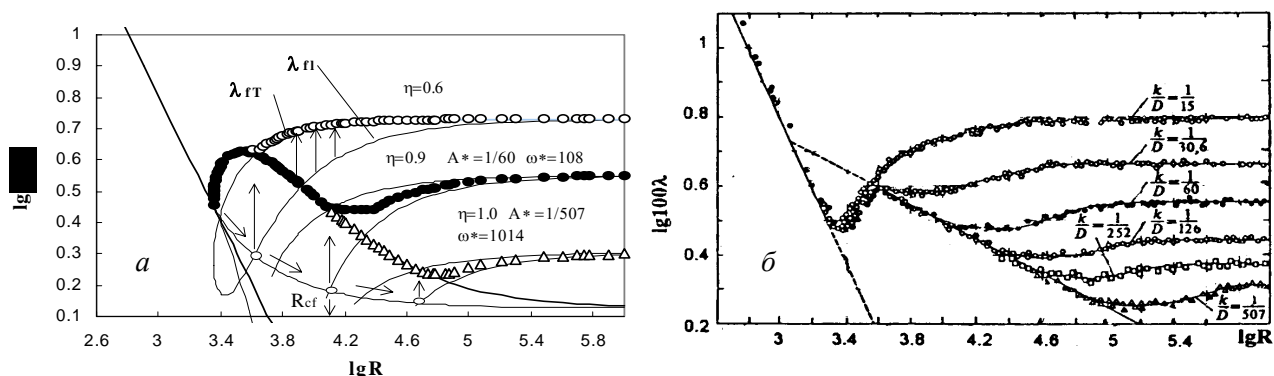


Рис. 16. Теоретическая бифуркационная диаграмма для песочной шероховатости (а) и экспериментальное (б) Влияние параметра порядка η на коэффициент сопротивления цилиндрического канала в интервале значений $0.6 \leq \eta_{Ts} < \sqrt{3/2}$. Точками отмечены наиболее вероятные значения.

Для каждой диаграммы указаны три критических числа Рейнольдса, которые являются точками бифуркации. Указаны все возможные решения кубического уравнения и их сепаратрисы.

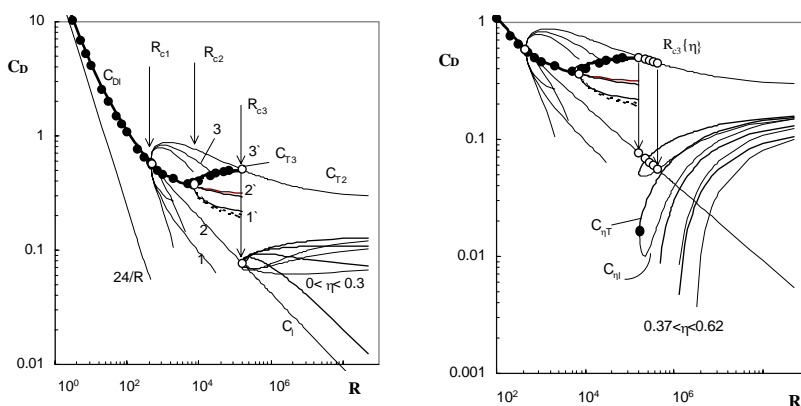


Рис.17. Бифуркационная диаграмма для коэффициентов сопротивления сферы: а – неравномерная шероховатость; б- “песочная” шероховатость.

В седьмой главе показано применение методов нелинейной динамики в решении физико-химических задач биофизики: хаотической динамике тока в одиночных ионных каналах биомембран, нелинейной динамике биомембран, хаотической динамике саркомеров с диссипацией энергии и повышением температуры раствора, скелетных мышц человека.

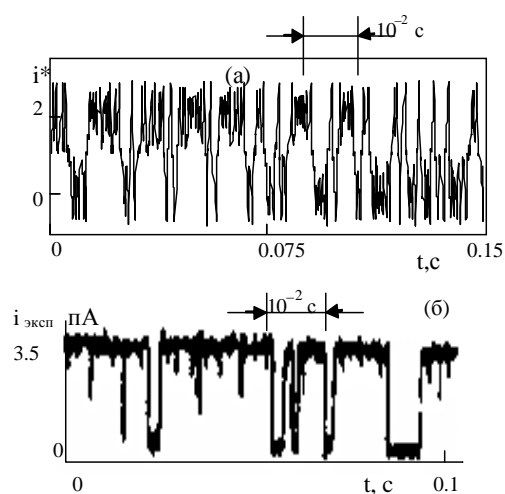
В последнее время проявляется пристальный подход в изучении воздействия шума или стохастических пульсаций на живые организмы. Недавние исследования показывают, что шум может влиять на изменчивость в гене [22], который зависит от закодированных ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота) параметров. Также было показано, что увеличение шума, может привести к появлению новых стационарных состояний в клеточных системах. Наше исследование показывает, что в биологических системах в силу нелинейных свойств, последствия и релаксации, возникают хаотические пульсации. Поэтому важными являются исследования причин возникновения шумов, последующей динамики их развития и исследование хаотических характеристик этого шума.

Хаотическая динамика тока. Ионные каналы являются одной из важнейших белко-

вых систем мембраны, посредством их происходит управление потоками ионов [21] и обмен информацией и энергией клетки с окружающей средой. В данной главе идет рассмотрение динамики тока в ионных каналах биомембран. Для отклонения канального тока от равновесного значения $\eta = i^* - i_0^*$ рассматривается нелинейное дифференциальное уравнение (19) второго порядка с запаздыванием и релаксацией при периодическом воздействии на ток в канале. Путем масштабирования времени расчетные данные можно привести к экспериментальным данным с соответствующими временными интервалами (Рис.18). При этом время масштабирования $t_0 \approx 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ соответствует времени конформационных переходов канального белка. В целом данная модель при выбранном значении t_0 удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемую динамику тока (рис. 18б).

Получены карты динамических режимов, на которых видны области хаоса. Вычислены пачки вероятности P_0 нахождения канала в открытом состоянии, которые хорошо описывают экспериментальные данные. При этом также могут быть построены бифуркационные диаграммы, показывающие зависимость проводимости от управляющих параметров, определены спектры пульсаций тока, показатели Ляпунова и другие характеристики полученных хаотических решений.

Рис. 18. Количественное сравнение теории и эксперимента. а) динамика тока одиночного ионного канала $i^*(t)$ – решения уравнения (19); б) экспериментальная запись активности Ca^{2+} -активируемого канала при $[\text{Ca}^{2+}] = 10 \text{ мкмоль/л}$ и потенциале $V = 20 \text{ мВ}$; данные.



Хаотическая динамика саркомеров. Саркомер является элементарной сократительной единицей любой мышцы. Его нелинейное поведение в нестационарных условиях остается до сих пор открытым вопросом. Учитывая то, что модель должна давать ступенчатый характер и хаотическую динамику процесса, получено уравнение (19) второго порядка для величины деформации $\eta = \varepsilon^* - \varepsilon_0^*$ саркомера, учитывающее эффекты последствия и релаксации. Масштабируя время расчетных данных, можно привести результаты численного расчета к соответствующим экспериментальным данным (Рис.18).

Детальный анализ динамики саркомеров продемонстрировал отсутствие гладкости процессов удлинения и укорочения препаратов. Трассы изменения длины саркомеров как на фазе удлинения так и укорочения имели хаотическую ступенчатообразную форму (Рис.18), часто с высокой регулярностью чередования периодов движения и остановок. Размер ступеней не является случайной величиной, он оказался кратным определенной величине и не зависел от направленности изменения длины саркомеров. Конечно, теоретические решения в пределах одной ступени имеют большую амплитуду, чем в экспериментах.

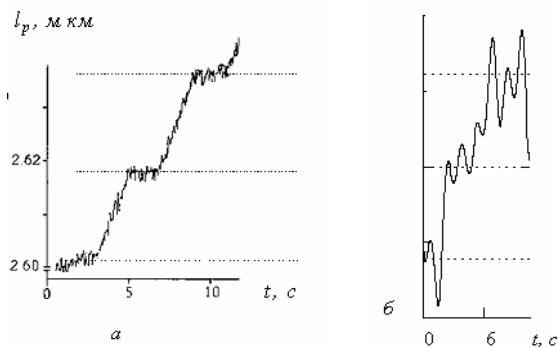


Рис.19. Экспериментальные результаты по сокращению саркомера (а), которые сравниваются с теоретической кривой (б).

Тем не менее, данный результат следует признать удовлетворительным, т.к. модель впервые дает не только ступенчатый, но хаотический характер поведения величины деформации для саркомеров. Впервые для сокращающе-

гося саркомера был получен странный аттрактор. Выдвинута гипотеза о том, что в саркомере при фиксации актиновых нитей существуют нелинейные пульсации миозиновой системы с диссипацией, что ведет к повышению температуры раствора. Данное повышение температуры было определено для инерционного интервала пульсаций.

Химические реакции, происходящие при деформации саркомера в растворе при добавлении АТФ. В диссертации при описании поведения саркомера помещенного в раствор при добавлении АТФ рассматривались следующие химические реакции (Таблица 3). За счет полного описания реакций в данной системе и полученных на их основе 10 нелинейных однородных кинетических уравнений впервые численными методами получено самовозбуждение (Рис.20) рассматриваемой системы, выразившееся в виде перехода к хаотическим состояниям с показателями Ляпунова $\lambda > 0$ и последующим развитием неустойчивых низкочастотных пульсаций.

Благодаря мелкомасштабным высокочастотным пульсациям происходит диссипация накопленной механической энергии и превращение ее в тепловую энергию, что приводит к увеличению температуры раствора, в котором находится саркомер.

Таблица 3

$X_0 + 2X_1 \leftrightarrow 2X_2$ $2X_2 \leftrightarrow 2X_3 + X_4$ $2X_3 \leftrightarrow X_5$ $X_5 \leftrightarrow X_6$ $X_6 \leftrightarrow X_7 + 2X_9$ $X_6 \leftrightarrow X_0 + 2X_8 + 2X_9$ $X_7 \leftrightarrow X_0 + 2X_8$	$X_0 = AM$ – актинмиозиновый комплекс, $X_1 = ATP$ – аденозинтрифосфорная кислота, $X_2 = M.ATP$ – комплекс миозина и молекулы АТФ, $X_3 = M.ADP.P_i$ – комплекс миозина, молекулы АТФ и фосфора, $X_4 = H^+$ – ион водорода, $X_5 = AM.ADP.P_i$ – комплекс актинмиозина, аденозиндифосфорной кислоты и фосфора, $X_6 = AM^*.ADP.P_i$ – активная конформация комплекса актинмиозина, аденозиндифосфорной кислоты и фосфора, $X_7 = AM^*.ADP$, $X_8 = ADP$ – аденозиндифосфорная кислота, $X_9 = P_i$ – фосфор.
--	---

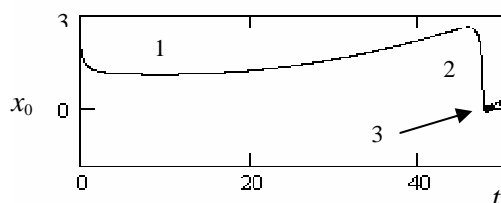
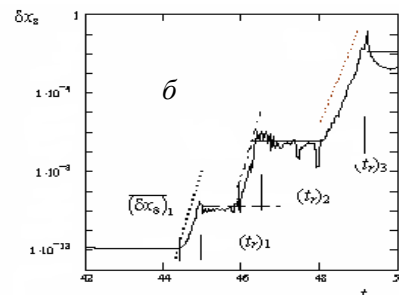
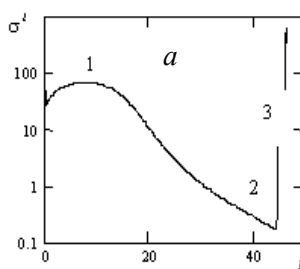


Рис. 20. Возникновение самовозбуждения на примере актинмиозинового комплекса $X_0 = AM$.

В широком диапазоне начальных концентраций вычисляется временное изменение производства энтропии для системы саркомер–раствор в присутствии АТФ в процессе самовозбуждения. Производство энтропии вычислялось как сумма произведений сродства и скорости химической реакции (Рис. 21 а).

Рис. 21. Производство энтропии σ^i (а) и расстояние δx между двумя соседними траекториями концентрации аденозиндифосфорной кислоты (б) в зависимости от времени $t \equiv t/t_0, t_0=1.6\text{мс}$.



Например, для реакции образования активной конформации актинмиозинового комплекса, аденозиндифосфорной кислоты и фосфора $A_4 = RT \ln \left((x_5^{eq})^{-1} x_6^{eq} / x_5^{-1} x_6 \right)$ - сродство, а $\vartheta_4 = k_4 x_5 - k'_4 x_6$ - скорость химической реакции. В рамках методов нелинейной динамики вычислены следующие свойства хаотических пульсаций: показатели Ляпунова, время забывания начальных условий, спектры пульсаций и псевдофазовые портреты.

Локально-неравновесная термодинамика скелетных мышц человека с гомо- и гетерофазным хаосом. Исследование особенностей двигательной активности человека при различных патологиях применительно к решению проблем техники и протезированию является одним из бурно развивающихся направлений в таких областях науки как биофизика, медицинская физика, ортопедия. Одним из аспектов исследований является изучение воздействия шума на скелетные мышцы, а проявлением стохастических пульсаций являются динамические болезни.

В клинической практике широко используется метод электрофизиологического исследования нервно – мышечного аппарата, такой как электромиография (ЭМГ). Этот метод, основанный на регистрации биопотенциалов периферических нервов и мышц, позволяет проводить исследование функции и диагностику уровня поражения периферического нейромоторного аппарата. Анализ ЭМГ в двигательном акте включает оценку формы, амплитуды, частоты следования и длительности потенциалов действия отдельных мышечных волокон двигательных единиц. С точки зрения нелинейной динамики основной измеряемой характеристикой согласованности работы мышц является расстояние между двумя траекториями потенциала симметричных одноименных мышц нижних конечностей человека. По ним определяется показатель Ляпунова и время забывания начальных условий, что отражает хаотическую в общем случае динамику мышечной активности.

В ходе исследования была выдвинута гипотеза, что естественное возбуждение и сокращение мышц во время двигательного акта, в том числе и у здорового человека, проявляют черты детерминированного хаоса. Результаты дальнейшего анализа, показали, что значения характеристик хаотичности, полученных для больных и здоровых пациентов, оказываются различными.

При клинических электромиографических исследованиях естественного возбуждения и сокращения 7 пар мышц нижних конечностей во время двигательного акта использовались поверхностные электроды, представляющие собой металлические пластины, вмонтированные попарно в фиксирующие колодки, обеспечивающие постоянство расстояний между отводящими электродами. При исследованиях прибор фиксирует даже при регулярном шаге пациента хаотическую динамику сигналов, которые далее обрабатывались методом нелинейной динамики.

Пусть $\Delta\delta_0$ – мера начального расстояния между двумя исходными точками электрического поверхностного потенциала, снятого соответственно с левой $L(n)$ и правой $R(n)$ одноименных мышц конечностей человека. “Расстояние” между двумя расчетными соседними траекториями определяется величиной: $\Delta\delta_n = |L(n) - R(n)|$, где $L(n)$, $R(n)$ – соответствуют значениям потенциала одноименных мышц левой и правой конечностей; “расстояние” между двумя расчетными соседними траекториями измеряется в милливольтках (мВ). Введем время забывания системой начальных условий t_r . За малое время $t \leq t_r$ расстояние между траекториями $L(n)$ и $R(n)$ становится равным: $\Delta\delta_n = \Delta\delta_0 \exp(\lambda t)$, где λ – показатель Ляпунова, который характеризует степень экспоненциального разбегания двух изначально близких точек ($[\lambda] = \text{с}^{-1}$), n – порядковый номер отсчета.

В ходе регулярного шагания без патологии получаем для $\Delta\delta_n$ регулярную динамику (рис.22 а). При патологии (рис. 22 б) нейтрально устойчивый режим имеет большую длительность (~0.9 с), для него показатель Ляпунова равен нулю ($\lambda=0$). По истечению этого времени происходит резкий скачок (продолжительностью 0.01 с), для которого показатель Ляпунова становится очень большим (стохастический режим) $\lambda \approx 25 \text{ с}^{-1}$ ($t_r=0.145 \text{ с}$). Можно предположить, что это связано с разгрузкой мышечного аппарата ноги в результате умень-

шения ее опороспособности, ограничением движений в суставах по амплитудным и скоростным параметрам или недостаточным натяжениям мышц после различных оперативных вмешательств. Для определения t_r можно воспользоваться понятием энтропии Колмогорова. Одна из фазовых траекторий сдвигалась относительно другой траектории таким образом, чтобы для начального условия каждой траектории задавалось значение $\mu_0 = 10^{-2} \div 10^{-8}$ мВ в достаточно широком интервале. Обработка данных велась по выражению: $t_r = (\varphi / K_0) \ln(\overline{\Delta\delta} / \mu_0)$, где $\overline{\Delta\delta}$ – среднее значение флуктуаций при $t \geq t_r$. Одной из основных характеристик хаотических пульсаций является показатель Ляпунова λ , а численный расчет расстояния между траекториями согласно дает эволюцию расстояния между двумя изначально близкими траекториями. Параметр λ характеризует наклон кривой $\Delta\delta(t)$ в логарифмическом представлении к значениям времени t_r .

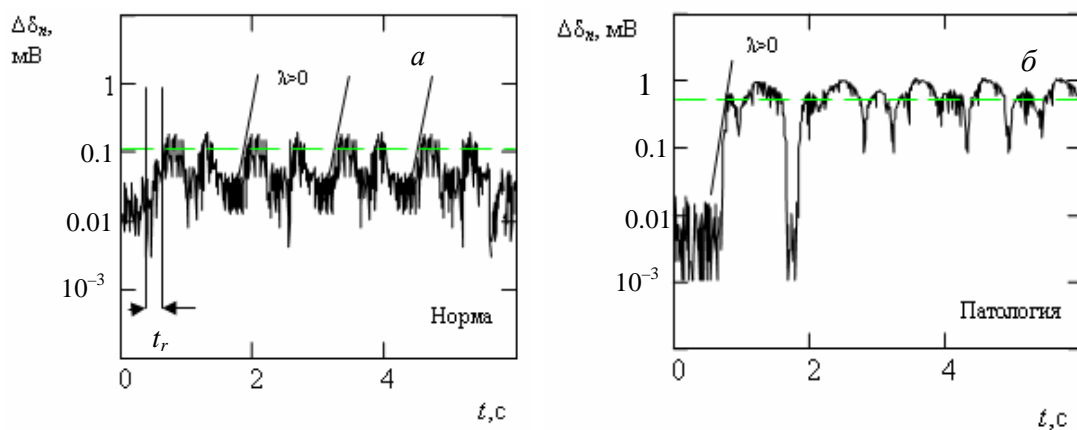


Рис. 22. Сопоставление динамики расстояния $\Delta\delta_n = |L(n) - R(n)|$ между двумя расчетными траекториями потенциала мышц правой и левой конечностей с фазовыми портретами при естественном возбуждении и сокращении мышц в двигательном акте человека на примере *m. Gastrocnemii*.

Для более четкого разграничения нелинейных динамических процессов вычисляют только наибольший показатель Ляпунова λ , который говорит о расхожимости ($\lambda > 0$, движение неустойчиво) или сходимости ($\lambda < 0$, движение устойчиво, регулярно) в среднем соседних фазовых траекторий. Для независимых стохастических процессов $\lambda \rightarrow \infty$. Время t_r , таким образом, соответствует забыванию системой начальных значений, когда $\Delta\delta(t)$ выходит на некоторое среднее значение $\overline{\Delta\delta}$.

Особый интерес представляет рис. 23, отражающий результаты анализа по всем больным и здоровым пациентам. На основе полученных независимых значения показателя λ и времени забывания начальных условий t_r , рассчитанных по всем семи парам мышц для исследуемого контингента испытуемых, можно выделить четыре диапазона значений, два из которых (I и III) характеризуют четко выраженные патологии при $\lambda \approx 0.8 \div 4.9$ и $\lambda > 5.8$ с⁻¹. Последние соответствуют значениям групп больных с повышенной и пониженной чувствительностью мышц (на рисунке это *AB* и *FN* кривые). Причем важной количественной характеристикой является тот факт, что чем $\lambda > 5.8$, тем более поврежденной является мышца. На рис. 23 б это отображено резким значительным скачком $\Delta\delta$ на два порядка (с 0.01 мВ почти до 1 мВ) за 0.01 секунды в отличие от “нормы”. Это говорит о наличии режимов хаотических колебаний в этой сложной динамической системе, которая проявляет черты детерминированного хаоса. Полученные значения, соответствующие “норме” (II), представляют собой интервал значений $\lambda \approx (5.0 \div 5.7)$ с⁻¹, в этом случае время забывания начальных условий изменяется в пределах от 0.337 ÷ 0.5 с.

При $\lambda \geq 17$ и $t_r \approx 0.145$ с сокращение мышц является стохастическим процессом (линия *NM*, где $\lambda \rightarrow \infty$), при котором мышечные волокна практически сразу “забывают” свои на-

чальные условия. Сами двигательные акты при этом нескоррелированы во времени и полностью независимы. Данные группы (II), относящиеся к “норме” (CD) и с возрастанием времени забывания начальных условий показатель Ляпунова тоже возрастает.

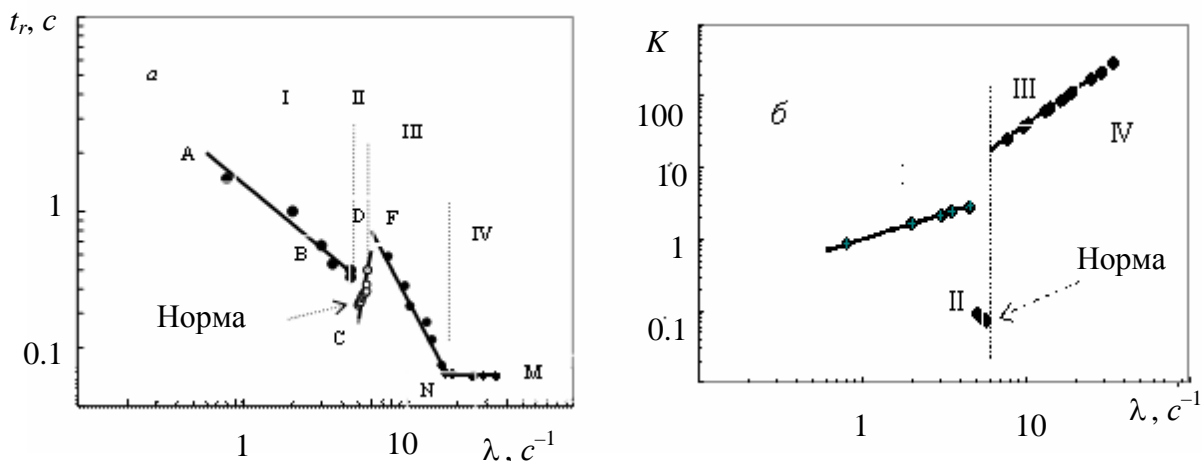


Рис. 23. Зависимость времени забывания начальных условий t_r от показателей Ляпунова λ в логарифмических координатах для пациентов с нормой (CD) и различными патологиями (AB), (FN) и (NM) (а). Зависимость нормированной энтропии Колмогорова от показателя Ляпунова для указанных областей (б).

Это обусловлено нагрузкой, огромным количеством степеней свободы данной системы, привычным стереотипом ходьбы, темпом, варьированием позовых характеристик человека и тем, что при локомоциях для здоровой мышцы существует нейтрально устойчивый режим передачи сигнала по цепочке “двигательная клетка – периферический нерв – мышца”. Для нормы изменение значений показателя Ляпунова $\lambda \cong (5.0 \div 5.7) \text{ c}^{-1}$ и времени забывания $t_r \cong (0.337 \div 0.5) \text{ c}$ в пределах интервалов обусловлены индивидуальной активностью мышц. Нами было высказано предположение, что хаотические пульсации делают двигательные акты при шагании человека более устойчивыми.

Получены динамические закономерности и пределы времени забывания начальных условий t_r и показателей Ляпунова λ для различных групп пациентов, также нормированная на константу φ энтропия Колмогорова и пределы ее изменения для каждой группы.

В результате получено, что нормальные двигательные акты (отсутствие патологий) характеризуются малыми значениями энтропии Колмогорова – это почти периодические движения с хаотическими пульсациями ($K_0 \sim 0.08$). Таким образом, периодическое движение (островок устойчивости для двигательных актов) имеет место когда $K_0 \rightarrow 0$; $K_0 \rightarrow \infty$ – стохастические (независимые во времени) движения.

Заключение

Получены следующие основные результаты:

1. Для открытых физико-химических систем разработан термодинамический принцип локального неравновесия. Развита предложенный впервые И.Пригожиным метод функций Ляпунова для определения устойчивости стационарных и равновесных состояний. Показано, что в рамках такого подхода на феноменологическом уровне становится возможным строгое доказательство термодинамических неравенств для неравновесных процессов, которое дается в диссертации на основании полученных тождеств и метода функций Ляпунова.

2. Сформулированы основные положения термодинамики открытых нелинейных систем, имеющих несколько стационарных состояний. Для таких физико-химических систем сформулирована и доказана теорема: Временная эволюция в нелинейной термодинамической системе при заданных постоянных граничных условиях при малых флуктуациях про-

исходит так, что производство энтропии стремится убывать и достигает минимального (положительного) значения в ближайшем стационарном состоянии, локальная/глобальная устойчивость которого определяется теоремой Тома. Движение к локальному/глобальному минимуму осуществляется посредством дрейфа/диффузии. Данная теорема является для нелинейных систем аналогом теоремы Пригожина.

3. На феноменологическом уровне развит подход, когда имеет место не только релаксация параметра порядка, но и эффект последействия. В последнем случае после начала действия обобщенной “силы” формирование поля скоростей параметра порядка и поля “ускорений” задерживается во времени. В результате на основе модифицированного базового нелинейного уравнения получено термодинамическое однородное нелинейное дифференциальное уравнение второго порядка во времени для параметра порядка – отклонения величины термодинамической силы или термодинамического потока от среднего значения. Составлены алгоритмы численных решений этого и других нелинейных уравнений. Хаотические решения полученного уравнения реализуются по типу странного аттрактора. Установлено, что уравнение описывает фазовые переходы I и II рода с хаотической динамикой параметра порядка и его решения могут служить моделью гомофазных и гетерофазных флуктуаций параметра порядка в различных физико-химических системах. При этом причинами нерегулярности и непредсказуемости является собственная нелинейная динамика термодинамической системы, а не влияние шумов и внешних возмущений.

Разработан аппарат нелинейной термодинамики локально-неравновесных систем, который позволяет на феноменологическом уровне описать возникновение и эволюцию гомофазных и гетерофазных флуктуаций в открытых системах. Эффективность разработанного подхода проверена на задачах теплофизики и в смежных проблемах, где этот хаос возникает.

4. Разработан вариант термодинамики хаотических процессов (ТХП), который применен для моделирования гомофазных и гетерофазных флуктуаций в межфазных слоях. Установлено, что такие системы должны быть локально неравновесными (ЛНС). Изучены хаотические свойства в физико-химических системах жидкость-пар и с химическими реакциями.

5. С позиций вязкоупругих сред для растворов предложен новый качественный подход к моделированию пульсаций скорости и получен критерий применимости такого подхода. Сделано обобщение уравнений Навье–Стокса на случай движения вязкоупругих сред как локально-неравновесных сред и получена соответствующая система дифференциальных уравнений второго порядка со временем релаксации и последствием механических напряжений для описания турбулентных пульсаций скорости. Для локально-неравновесных процессов переноса импульса разработаны две математические модели, описывающие качественно возможный механизм возникновения хаотических пульсаций скорости в рамках теории детерминированного хаоса. Обнаружены пульсации температуры, плотности, компонент тензора механических напряжений, мгновенной скорости диссипации энергии на пространственных масштабах инерционного и диссипативного интервалов изотропного турбулентного потока вязкоупругой слабо сжимаемой среды при больших числах Рейнольдса с запаздыванием. Методы нелинейной динамики использованы для построения коэффициентов сопротивления при обтекании тел различной геометрии и получены для них бифуркационные диаграммы.

6. Определен алгоритм нахождения для физико-химических систем энтропии Колмогорова, характеризующей скорость забывания системой (локальным объемом) начальных условий. Такой подход устанавливает связь между необратимостью по времени неравновесных термодинамических процессов и энтропией Колмогорова (K_0), которая характеризует меру экспоненциальной скорости разбегания фазовых траекторий термодинамической системы. Описываемые необратимые термодинамические процессы определяются временем необратимости. Произведено отождествление хаотических решений с флуктуациями на основе анализа энтропии Колмогорова. Физико-химические системы, для которых $K_0 \rightarrow \infty$

являются классическими неравновесными системами с независимыми во времени флуктуациями. При $K_0 > 0$ каждые последующие флуктуации зависят от предыдущих. При $K_0 = 0$ имеет место регулярный безфлуктуационный нелинейный режим.

7. Показана общность разработанного подхода на примере решения задач возникновения гомо- и гетерофазных флуктуаций в смежных задачах физической химии - задачах биофизики: хаотической динамике тока в одиночных ионных каналах биомембран, нелинейной динамике саркомеров в растворе с добавлением АТФ, хаотической динамике скелетных мышц человека.

Список цитируемой литературы

1. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1945. -589 с.
2. Мартынов Г.А. Проблема фазовых переходов в статистической механике// УФН. 1999. Т. 169. №6. – 595 с.
3. Малинецкий Г.Г. Хаос. Структуры. Вычислительный эксперимент. Введение в нелинейную динамику. М.: Эдиториал УРСС, 2000.- 256с
4. Пригожин И. Введение в термодинамику необратимых процессов. М.: ИЛ, 1960. -127 с.
5. Эткин В.А. Термокинетика (термодинамика неравновесных процессов переноса и преобразования энергии): Учебное пособие для вузов.- 2-е изд., - Тольятти, 1999.- 216 с.
6. Климонтович Ю.Л. Введение в физику открытых систем. Соревский образовательный журнал. N 8, 1996. С. 109-116.
7. Леонтович М.Л. Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.- 416 с.
8. Петров Н., Бранков Й. Современные проблемы термодинамики.: М.: Мир. 1986.-285 с.
9. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. -488 с.
10. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973. – 280 с.
11. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1973. -511 с.
12. Бахарева И.Ф. Нелинейная неравновесная термодинамика. Саратов: Изд-е Сарат. Гос-унив-та. 1976. -138 с.
13. Гилмор Р. Прикладная теория катастроф. М.: Мир.. 1984. Т.1. -350 с. Т.2.-285 с.
14. Шустер Г. Детерминированный хаос. Введение. М.: Мир. 1988. -240 с.
15. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир. 1984. - 528 с.
16. Анищенко В.С., Нейман А.Б., Мосс Ф. и др. Стохастический резонанс как индуцированный шумом эффект увеличения степени порядка// УФН. 1999. Т.169. №1. С. 1- 6.
17. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. шк., 1988. – 496 с.
18. Cahn J.W, Hillard J.E., Hoffman D.W., A vector thermodynamics for anisotropic surfaces I: Fundamentals and applications to plane surface junctions. Surface Sciences, v.31 (1972).
19. Крайнов В.П. Качественные методы в физической кинетике и гидродинамике. М.: Высш. шк., 1989. -131с.
20. Белоцерковский О. М., Опарин А. М. Численный эксперимент в турбулентности, от порядка к хаосу. М.: Наука, 2000 г.-223 с.
21. Moskvina, A.S., Philipiev, M.P., Solovyova O.E., Kohl P., Markhasin, V.S. Electron-conformational model of RyR lattice dynamics. // Progress in Biophysics and Molecular Biology, 2006, Vol. 90, 88-103.
22. Matthew S, Brian I. & Kaern M. Estimations of intrinsic and extrinsic noise in models of nonlinear genetic networks// Chaos 16, 026107 (2006).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНО В РАБОТАХ:

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях

1. Охотников С.А., Быстрай Г.П. Возникновение самовозбуждения и его описание в системе саркомер–раствор // Письма в ЖЭТФ, Т. 88, вып 10, с.797-800. 2008.
2. Быстрай Г.П., Богинич А.В., Шкляр Т.Ф. Хаотическая динамика поверхностного потенциала скелетных мышц человека электромиографических исследованиях// Биофизика. 2007. Т.52., №6. С. 1093- 1103.
3. Быстрай Г.П., Ворох А.С., Андреев С.В. Детерминированный хаос в динамике тока одиночных ионных каналов биомембран. Биофизика. 2005, т.50, вып.5, С..851-861.
4. Bystrai G.P., Ivanova S.I., Studenok S.I. Deterministic chaos in an interphase layer of a liquid-vapor system// International Journal of Bifurcation and Chaos, vol. 14, N10, 2004, P.3671-3678.
5. Быстрай Г.П. Детерминированный хаос при химических реакциях в межфазном слое при высоких температурах// Теплофизика высоких температур. 2004. Т.42. N 1. С. 91-104.
6. Быстрай Г.П., Студенок С.И., Иванова С.И. Детерминированный хаос при фазовых переходах первого рода в системе “жидкость–пар”// Теплофизика высоких температур. 2003. Т.41. N 4. С.579- 586.
7. Быстрай Г.П., Студенок С.И., Иванова С.И. Детерминированная модель гомофазных и гетерофазных флуктуаций в системе “жидкость–пар”//Теплофизика высоких температур. 2002. Т.40. N 5. С. 779-785.
8. Быстрай Г.П., Студенок С.И. Двухмерное отображение для нелинейного ротатора с кусочно-постоянным коэффициентом затухания, возбуждаемого периодическими ударами// Изв. Вузов: Прикладная нелинейная динамика. 2002. Т. 10. №6.С.24-34.
9. Быстрай Г.П. Методика оценки эффективности энергетических превращений в физических процессах, происходящих при воздействии на горные породы// Изв. вузов. Горный журнал.1988. №9. С.1.
10. Десятник В.Н., Быстрай Г.П., Колонтырь В.И. и др. Удельная электропроводность расплавов системы LiF-BeF_2 //Журнал прикладной химии. 1979. №2. С. 316-319.
11. Быстрай Г.П., Десятник В.Н. и др. Удельная электропроводность бинарных расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов с трихлоридом урана// Атомная энергия, 1978.Т.44, вып. 6.С.513. Деп. N 964/9330.
12. Быстрай Г.П., Десятник В.Н.. К вопросу о движении капель в жидкости//Журнал физической химии.1977.С.768. Деп.в ВИНТИ ТН за N 3696-76 за 20.10.76.
13. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Злоказов В.А. Теплопроводность расплавленных смесей тетраоксида урана с хлоридами рубидия и цезия// Журнал физической химии.1976. Т.50. N 2. С. 353-355.
14. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Оплетаев В.М. Температуропроводность расплавленных солей// Журнал физической химии.1975. Т.49. N 5. С. 1346-1347. Депон. в ВИНТИ за N 3316-74 от 30.12.1974.
15. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Злоказов В.А. Теплопроводность хлоридов щелочноземельных металлов// Теплофизика высоких температур.1975. Т.13. N 3. С. 655-656.
16. Быстрай Г.П., Десятник В.Н. Электропроводность ионных жидкостей// Журнал физической химии.1975. Т.49. N 2. С. 360-362.
17. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Злоказов В.А. Теплопроводность расплавленных смесей тетраоксида урана с хлоридом лития// Известия ВУЗ-ов: Цветная металлургия.1975. N4. С. 165-167.
18. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Злоказов В.А. Теплопроводность хлоридов щелочноземельных металлов//Теплофизика высоких температур.1975. Т.13. N 3. С. 655-656.
19. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Злоказов В.А. Теплопроводность расплавленных смесей тетраоксида урана с хлоридами натрия и калия// Атомная энергия. 1974. Т.36. N 6. С. 517-518.
20. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Злоказов В.А. Теплопроводность расплавленных смесей тетраоксида урана с хлоридами натрия и калия. Атомная энергия, 1974. Т.36. вып.6.

С.517-518.

21. Быстрай Г.П., Десятник В.Н., Клименков А.А. Определение средней скорости сферических частиц в жидкости в зависимости от скорости входа.// Журнал физической химии.1974. Т.48. N 11. С. 2896. Депон. ВИНТИ за N 2106-74 от 30.07.1974.
22. Суетин П.Е., Ярышев Г.М., Быстрай Г.П. Изотермы адсорбции аргона и криптона на свежей поверхности скола кристаллов исландского шпата// Журнал физической химии. 1972.Т. 46, вып.4.С.1055-1056. Деп. В ВИНТИ за N 3984-72 от 18.01.1972.
23. Боголепов А.И., Быстрай Г.П., Береснев С.А. и др. Экспериментальное и теоретическое исследование фотофореза в разреженном газе// Теплофизика высоких температур.1991. Т.29. N 4. С. 750-758.
24. Боголепов А.И., Суетин П.Е. Быстрай Г.П., и др. Фотофорез модельных аэрозольных частиц// Теплофизика высоких температур.1996. Т.34. N 5. С. 751-756.
25. Быстрай Г.П. Применение методов термодинамики неравновесных процессов в моделировании самоорганизации сейсмической очаговой зоны.//Журн. Докл АН СССР. Т.340. N 2.1995. С.243-246.

Статьи в трудах Международных и Всероссийских конференций

26. Охотников С.А., Быстрай Г.П. .Переход от нелинейной модели сокращения саркомера к классическим моделям // Материалы 63 Всероссийской научно-практической конф. Молодых ученых и студ-в с международным участием “Актуальные вопросы современной медицинской науки и здравоохранения”. Екатеринбург. 16-17 апреля 2008. С. 39-43.
27. Быстрай Г.П., Студенок С.И. Влияние вязкоупругих свойств жидкости и последействия на механизм возникновения развитой турбулентности // Наука и технологии. Избранные труды Российской школы ”К 70-летию Г.П. Вяткина”. –М.: РАН, 2005.С.163-174.
28. Быстрай Г. П., Студенок С. И. Показатели Ляпунова и энтропия Колмогорова в анализе изотропного турбулентного течения. Труды Межд. Научн. конференции «Дифференциальные уравнения и их приложения». Самара, 2002 г., с. 35–40.
29. Студенок С.И., Быстрай Г.П. Возникновение хаотических режимов при срывном флаттере на примере вязкоупругой цилиндрической балки// Труды двенадцатой межвузовской конференции «Математическое моделирование и краевые задачи». Самара, 2002. С 170-173.
30. Быстрай Г.П. Математическое моделирование развитой турбулентности// Сб. Науч труд. XX Российск. школы по проблемам проектир неодн конструкций Миасс УрОРАН 2000 г С.73-78.
31. Быстрай Г.П. Нагорняк Е.М. Компьютерное моделирование фазовых переходов и критических явлений при турбулентном течении жидкости// Труды Междунар. конференции “Фазовые переходы и нелинейные явления в конденсированных средах”, Махачкала, 2000, 6-9 сентября 2000. С.292-293.
32. Быстрай Г.П. Новые количественные методы анализа турбулентного течения для плохо обтекаемых тел// Сб. науч труд. XIX Российск школы по проблемам проектир. неодн. конструкций. Миасс УрО РАН 1999 г. С.123-128.
33. Иванова С.И., Быстрай Г.П. Нелинейная модель нестационарного турбулентного течения в кольцевых каналах// Материалы Международного семинара “Нелинейное моделирование и управление”.Самара, 26-30 июня 2000. Изд-е РАЕН. С.48-49.
34. Быстрай Г.П., Студенок С.И. Моделирование изотропных турбулентных пульсаций гидродинамических характеристик в вязкоупругой сжимаемой жидкости с запаздыванием// Материалы Международной школы–семинара «Нелинейные задачи теории гидродинамической устойчивости и турбулентность». Изд-во МГУ. 2004. С.76-79.
35. Быстрай Г.П. О механизме возникновения хаотических режимов в динамике конструкций (на примере выпуклой балки) // Сб. Научных труд. XX Российской школы по проблемам проектиров. неоднород. конструкц. УрО АН Миасс 2000. С.85-91.

Монографии и учебные пособия

36. Быстрай Г.П., Пивоваров Д.В. Неравновесные системы. Свердловск: Изд-во Урал. гос-уни-та.1989. -187 с.
37. Быстрай Г.П. Шилин Г.Ф. Макаров Л.В. Неравновесная термодинамика процессов горного производства. М.: Недра, 1991.- 120 с.
38. Быстрай Г.П. Термодинамика открытых систем. Учебное пособие (гриф УМО). Екатеринбург: Изд-во Урал. универ-та. 2007.-116 с.
39. Быстрай Г.П. Некоторые задачи термодинамики континуальных систем. Свердловск. 1985. Деп. в ВИНТИ N5944-85.-159 с.

Статьи в сборниках и журналах

40. Быстрай Г.П., Охотников С.А. Нелинейная термодинамика: вопросы математического моделирования // Вестник кибернетики [Электронный ресурс].–Электрон.журн.– Тюмень: ИПОС СО РАН, 2008.– №7. С.58-78 – Режим доступа: <http://www.ipdn.ru>, свободный.
41. Быстрай Г.П., БогиничА.В. Термодинамика многоядерных клеток: системное моделирование самоорганизующегося саркомера с хаотической динамикой параметра порядка//Вестник кибернетики. [Электронный ресурс].–Электрон.журн.– Тюмень: ИПОС СО РАН, 2007.– №6. – 77-91 с.– Режим доступа: <http://www.ipdn.ru>, свободный.
42. Быстрай Г.П., Черняк В.Г. Обобщение уравнений гидродинамики для быстро протекающих процессов// Вестник кибернетики. . [Электронный ресурс].–Электрон.журн.– Тюмень: ИПОС СО РАН, 2006.– №5. – С.– Режим доступа: <http://www.ipdn.ru>, свободный.С.151-155.
43. Быстрай Г.П. Метод функций Ляпунова в анализе открытых термодинамических систем// Вестник кибернетики. кибернетики [Электронный ресурс].–Электрон.журн.– Тюмень: ИПОС СО РАН, 2005.– №4. – С.122-137. – Режим доступа: <http://www.ipdn.ru>, свободный.
44. Быстрай Г.П., Андреев С.В., Жлудова Н.А. Хаотические свойства динамики тока в одиночных ионных K^+ -каналах//Российский бомедицинский журнал. Т.8. N.38. С.398-414. май 2007.
45. Быстрай Г. П., Студенок С. И. Математическое моделирование развитой изотропной турбулентности. Тезисы Первой Всероссийской научной internet-конференции «Компьютерное моделирование в естественных и технических науках» Вып.1. Тамбов, 2001 г., С. 29–35.
46. Быстрай Г.П., Иванова С. И. Математическое моделирование неравновесных фазовых переходов и хаотическая термодинамика испарения и конденсации в системе ”жидкость-пар”. Материалы второй всерос. Научн. internet-конф.”Компьютерное и математическое моделирование в естеств. и техн. науках”. Тамбов: Изд-е ТГУ. Вып.7. 2001. с.10-16. (www.tsureports.chat.ru).
47. Студенок С.И. Быстрай Г.П. Двумерные отображения для нелинейных динамических систем с переменным коэффициентом затухания, возбуждаемого периодическими ударами. Третья Всероссийская научная Internet-конференция «Компьютерное и математическое моделирование в естеств. и техн. науках». Вып. 12. Тамбов, 2001. С. 3-6.
48. Студенок С.И., Быстрай Г.П. Коэффициенты сопротивления свободно вращающегося диска и диска в кожухе при турбулентном режиме течения. Труды XXX Уральского семинара «Неоднородные конструкции. Челябинский научный центр УрО РАН. Миасский научно-учебный центр. Екатеринбург, 2000. С. 79-84
49. Быстрай Г. П., Десятник В. Н., Низов В. А. Скорости движения свинцовых гранул в расплавленных средах// Физическая химия конденсированных фаз, сверхтвердых материалов и их границы раздела. Киев: Наукова думка. 1975. С.75-78.

50. Быстрай Г.П., Моисеева О.Н. Развитие количественных методов теории фазовых переходов первого рода и критических явлений в системе жидкость-пар// Сб. Метастабильные состояния и фазовые переходы. N3. Изд- во РАН УрО 1999. С.151-166.
51. Быстрай Г.П. Детерминированный хаос в нелинейных задачах теплофизики. Материалы Второй всерос. Научн. internet-конф."Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках". Тамбов: Изд-е ТГУ. Вып.1. 2000.с.3-9. (www.tsureports.chat.ru).
52. Быстрай Г.П., Нагорняк Е.М., Иванова С.И. Кинетическое описание фазовых переходов и метастабильных состояний при турбулентном течении жидкости. Сб. Метастабильные состояния и фазовые переходы. N4. Екатеринбург: Изд- во УрО РАН 1999. С. 113-128.
53. Быстрай Г.П. Фазовые переходы и метастабильные состояния при течении жидкости в цилиндрическом канале: переход от ламинарного течения к турбулентному// Сб. Метастабильные состояния и фазовые переходы. N3. Изд- во РАН УрО 1999. С.151-166.
54. Быстрай Г.П. Термодинамический анализ неньютоновских явлений в простых жидкостях//Сб.научн. трудов "Актуальные проблемы механики сплошных сред". Свердловск. УрГУ. 1988. С.17-25.
55. Быстрай Г.П., Вохомская А.О. Физико-химическая механика деформированной дисперсной частицы в жидкости.//Сб. научн. трудов "Физико-химическая гидродинамика". Екатеринбург: УрГУ. 1986. С. 43-50.
56. Быстрай Г.П., Десятник В.Н. Теплопроводность расплавленных смесей хлоридов натрия и калия//Атомная и молекулярная физика. Труды Вузов РФ. Свердловск: Изд-во УПИ. 1976. С.125-127.
57. Быстрай Г.П., Десятник В.Н. Электропроводность расплавленных галогенидов вблизи температуры плавления// Сб.Физическая химия и электрохимия солевых расплавов. N220. Свердловск: УПИ им. С.М.Кирова.1973. С.31.
58. Быстрай Г.П., Десятник В.Н. Метод тонкой перемишки для определения коэффициентов теплопроводности расплавленных солей.// Физическая химия и электрохимия солевых расплавов. N220. Свердловск: УПИ им. С.М.Кирова.1973.С.56.
59. Быстрай Г.П., Десятник В.Н. Теплопроводность хлоридов щелочных металлов// В сб. Теплофизические исследования жидкостей. Свердловск:. Изд-во УНЦ АН СССР.1975. С.34-38.